

Über Formazylverbindungen I—V

Von

WALTER RIED, HEINRICH GICK, ROSEMARIE HOFFSCHMIDT,
GEORG OERTEL, HORST HILLENBRAND
und MANFRED WILK

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

VERLAG CHEMIE, GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

1953



Sonderdruck aus „Liebigs Annalen der Chemie“

Band 581, Heft 1, Seite 16—54

Über Formazylverbindungen I

Synthese einiger blauer Diformazane und Ditetrazoliumsalze

Von *Walter Ried* und *Heinrich Gick*

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingelaufen am 20. März 1953)

Über Formazyilverbindungen I

Synthese einiger blauer Diformazane und Ditetrazoliumsalze

Von *Walter Ried* und *Heinrich Gick**)

(Mit 1 Figur im Text)

Die von H. v. Pechmann und P. Runge¹⁾ entdeckten Tetrazoliumsalze haben vor allem durch die Arbeiten von R. Kuhn und D. Jerchel²⁾ als Indikatorsubstanzen für Reduktionsvorgänge in lebenden Zellen große Bedeutung erlangt. Die bisher beschriebenen Tetrazoliumsalze liefern bei der Reduktion in der Hauptsache mehr oder weniger intensiv rotgefärbte Formazane. Für das Studium von Reduktionsvorgängen im Blut von Menschen und Tieren war es wünschenswert, Tetrazoliumsalze zu verwenden, die bei der Reduktion in tiefgefärbte, möglichst blaue oder blauschwarze Formazane

*) Dipl.-Arbeit H. Gick, Frankfurt (Main) 1951 u. Dissertation 1953.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2920 (1894).

²⁾ Literatur: D. Jerchel, Fiat Reviews of Biochem. **39**, 65 (1946); W. Ried, Angew. Chem. **64**, 391 (1952).

übergehen. D. Jerchel und H. Fischer³⁾ haben sich vor einigen Jahren mit einem ähnlichen Problem beschäftigt. Durch Verdopplung des Moleküls und Einführung von zwei quartären Stickstoffatomen gelangten sie zu Di-tetrazoliumsalzen, die zwar für eine biologische Anwendung noch genügend wasserlöslich waren, aber bei der Reduktion lediglich Di-formazane mit sehr tiefroter Lösungsfarbe lieferten.

Bei der Untersuchung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Lösungsfarbe bei Formazylverbindungen, worüber später an anderer Stelle berichtet werden soll, sind wir auf eine Reihe von Di-formazanen gestoßen, die sich mit tiefer, rein blauer Farbe lösen. Sie lassen sich in Eisessig mit Isoamylnitrit in gut kristallisierende, noch genügend wasserlösliche Di-tetrazoliumacetate überführen.

Wir fanden, daß für das Zustandekommen der blauen Lösungsfarbe mehrere Komponenten in geeigneter Weise zusammentreffen müssen.

Als Diamin wird in allen Fällen das in der Farbstoffchemie als „Blaubase“ bekannte o-Dianisidin verwandt. Schon bei der Kupplung von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit o-Dianisidin gelangt man zu einem Di-formazan, das sich mit intensiver, blautichiger Violettfarbe löst. Diese Substanz wird von A. M. Rutenburg, A. M. Seligmann und R. Gofstein⁴⁾ als schwer zu reinigendes, mit anorganischen Verunreinigungen behaftetes Formazan vom Schmp. 204–206° beschrieben. Wir fanden, daß die Substanz aus siedendem Pyridin unter Zusatz von sehr wenig siedendem Wasser in prächtigen, grün-blau schimmernden Nadelchen von großer Reinheit mit dem scharfen Schmp. 244° erhalten wird.

Di-formazane mit rein blauer Lösungsfarbe entstehen, wenn man Arylhydrazone von Benzaldehyden, die einen positivierenden

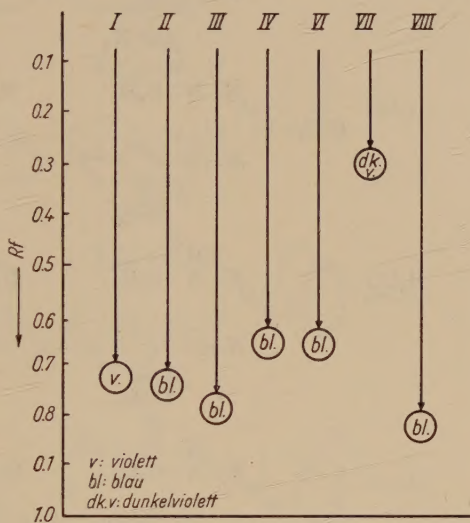
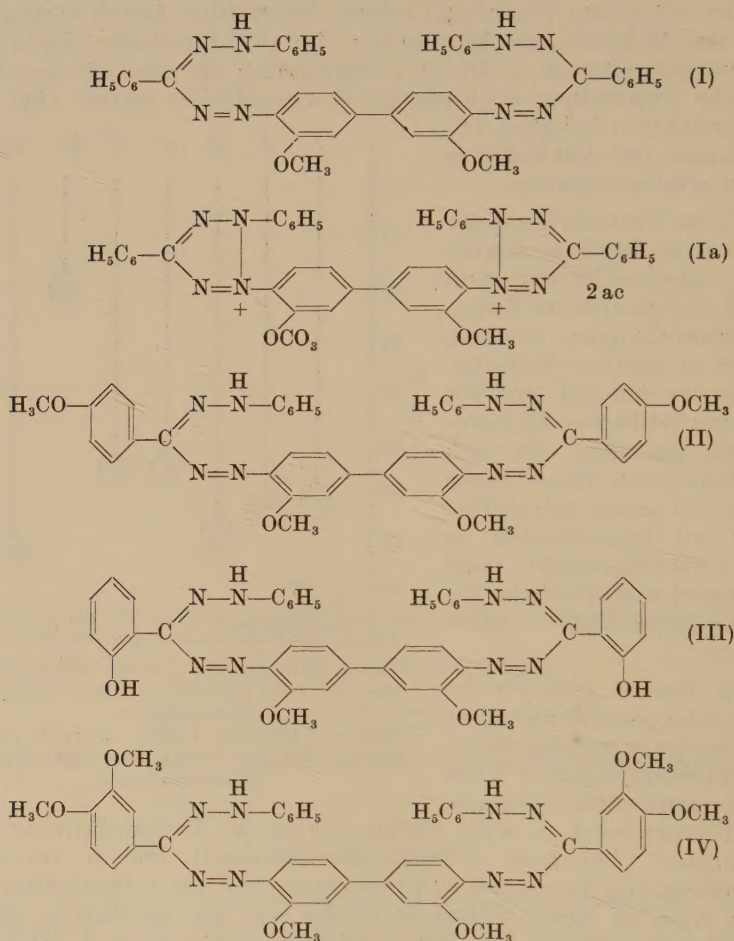


Fig. 1. Eindimensionales, absteigendes Chromatogramm von Tetrazoliumsalzen

Lösm.: Essigester (1600), Pyridin (720), Wasser (1600); entwickelt mit 5-proc. Dithionit-Lösung

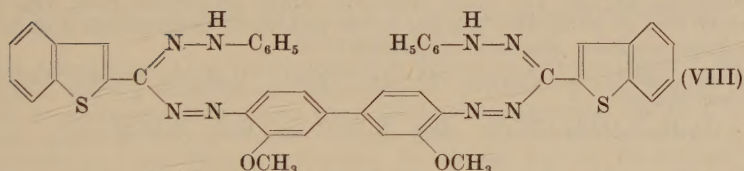
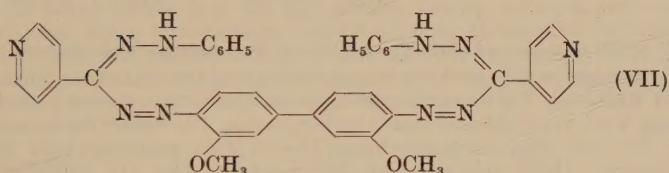
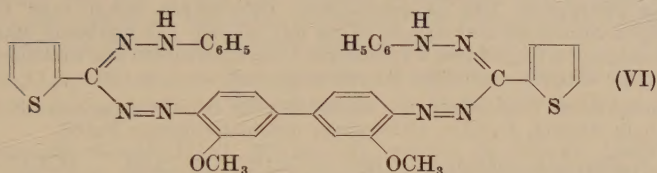
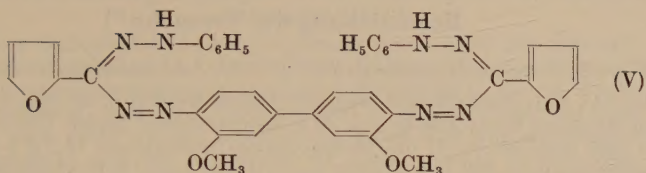
³⁾ Liebigs Ann. Chem. **553**, 208 (1949).

⁴⁾ Cancer Res. **10**, 113 (1950).

Tabelle 1: Blaue Diformazane und Ditetrazoliumacetate⁵⁾

Substituenten tragen, oder Arylhydrazone heterocyklischer Aldehyde mit tetrazotiertem o-Dianisidin in Pyridin-methanolischer Lösung kuppelt. Die entstehenden Di-formazane zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und gutes Kristallisationsvermögen aus. Die Dehydrierung zu den Di-tetrazoliumsalsen gelingt leicht. Mit der Vergrößerung des Moleküls nimmt die Wasserlöslichkeit der Di-tetrazoliumacetate naturgemäß ab; sie ist aber für biologische Versuche noch ausreichend. Mikroorganismen, wie Tetanusbazillen, Gas-

⁵⁾ Die römischen Ziffern beziehen sich auf die R_F-Werte der Tab. 1.



brandbazillen, *Bact. subtilis* u. a. reduzieren die Di-tetrazoliums Salze und färben sich intensiv blau an**).

Die Einheitlichkeit der Di-formazane und Di-tetrazoliums Salze ergibt sich aus dem Papierchromatogramm (Fig. 1).

Verwendet man an Stelle der Phenylhydrazone der genannten Aldehyde die Pyridyl- oder Chinolyldiazone, so findet auch bei Kupplung mit tetrazotiertem o-Dianisidin eine Farbverschiebung nach Rot statt. Die gleiche Rotverschiebung beobachten wir, wenn wir in das Benzaldehydmolekül negativierende Substituenten (NO_2 oder Halogen) einführen. Über heterocyklisch substituierte Mono- und Di-formazane mit roter Lösungsfarbe werden wir gesondert berichten.

Für die freundliche Überlassung von Chemikalien danken wir Herrn Dr. W. Seidenfaden, Naphthol-Chemie, Offenbach-Main und Herrn Dr. H. Greune, Farbwerke Hoechst, herzlich. Fr. L.-L. Siegle und Fr. H. Spietschka haben wir für die gewissenhafte Mitarbeit zu danken.

**) Für d. biolog. Versuche an Bakterien haben wir Herrn Prof. Dr. R. Siegert, Chemotherapeutisches Forschungsinstitut „Georg Speyerhaus“, Frankfurt (Main), herzlich zu danken.

Beschreibung der Versuche*)

N,N'-*p*-(*Di-o-methoxy*)-*diphenylen-N'',N'''*-*C,C'*-*tetraphenyl-diformazan* (I)

19,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd-phenylhydrazon werden in 50 ccm Pyridin und 200 ccm Methanol unter Zusatz von 20 g Natriumacetat gelöst. Unter kräftigem Rühren läßt man bei 0—5° die Tetrazoniumsalzlösung aus 12,2 g *o*-Dianisidin, 7 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure, in obige Lösung eintropfen. Das ausgeschiedene Diformazan saugt man nach zwölfstündigem Stehen ab und wäscht es gut mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 22,5 g. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Unkristallisieren aus siedendem Pyridin, dem einige Tropfen siedendes Wasser zugesetzt werden.

Blauschwarze Nadelchen mit mattgoldenem Oberflächenglanz. Schmp. 244°. Löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform mit blauvioletter Farbe.

$C_{40}H_{34}N_8O_2$ (658,3)	Ber. N 17,02	C 72,95	H 5,17
	Gef. » 16,98	» 73,13	» 5,29

2,2'-*p*-(*Di-o-methoxy*)-*diphenylen-3,3',5,5'*-*tetraphenyl-ditetrazolium-chlorid* (Ia)

1 g des analysenreinen Diformazans werden in 100 ccm Chloroform gelöst und in der Kälte mit 1 g Isoamylnitrit versetzt. Unter dauerndem Umschütteln der Lösung wird kurz Salzsäuregas darübergeleitet. Die blaue Farbe schlägt sofort nach Rot um. Nach mehrstündigem Stehen wird nochmals kurz Salzsäuregas übergeleitet. Dabei scheidet sich neben wenig Harz ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der auf einem trockenen Filter gesammelt wird. Das Rohprodukt wird in wenig abs. Alkohol gelöst und durch tropfenweise Zugabe von abs. Äther zur krist. Abscheidung gebracht.

Weißer Nadeln vom Schmp. 245—247° (Zers.). Ausbeute 400 mg. Löslich in warmem Wasser.

$C_{40}H_{32}N_8O_2Cl_2$ (727,5)	Ber. N 15,71	Gef. N 15,41
----------------------------------	--------------	--------------

N,N'-*p*-(*Di-o-methoxy*)-*diphenylen-N'',N'''*-*diphenyl-C,C'*-*dianisyl-diformazan* (II)

4,5 g (0,02 Mol) Anisaldehyd-phenylhydrazon werden in 150 ccm Äthanol unter Zusatz von 4 g Natriumacetat gelöst. In diese Lösung läßt man bei 0° die Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g *o*-Dianisidin, aufgeschlämmt in 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, und 1,4 g Natriumnitrit, unter gutem Rühren eintropfen. Nach 1/2 Stunde scheidet sich ein schwarzer, körniger Niederschlag ab. Er wird zweimal aus Pyridin/Wasser umkristallisiert.

Schwarze, verfilzte Nadeln mit mattgoldenem Oberflächenglanz. Schmp. 202°. Löslich in Pyridin, Chloroform, Essigester, Aceton mit tiefblauer Farbe.

$C_{42}H_{38}O_4N_8$ (718,6)	Ber. N 15,59	C 70,12	H 5,28
	Gef. » 15,33	» 70,14	» 5,42

bis-Tetrazolium-acetat (IIa). 0,4 g Formazan werden in 40 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4 ccm Isoamylnitrit einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei hellt sich die tiefblaue Farbe zu Hellgelb auf. Der Eisessig wird i. Vak. abgedampft. Der ölige, rotbraune Rückstand wird in 20 ccm abs. Methanol aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren portionsweise langsam mit abs. Äther versetzt.

Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 194° (Zers.). Ausbeute 180 mg. Löslich in warmem Wasser.

$C_{46}H_{42}O_8N_8$ (834,7)	Ber. N 13,43	Gef. N 13,27
------------------------------	--------------	--------------

*) Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block ermittelt und sind unkorrigiert.

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-di-o-oxyphenyl-diformazan (III)

Aus 4,24 g Salicylaldehyd-phenylhydrazon gelöst in 50 ccm Äthanol, 10 ccm Pyridin unter Zugabe von 4 g wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Methanol und einer Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 10 ccm Wasser, 2 ccm konz. Schwefelsäure und 1,4 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser bei 2—3° C. Die Kupplung wird unter gutem Rühren und guter Kühlung durchgeführt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als blauschwarzer Niederschlag ab. Er wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Aus Pyridin/Wasser erhält man matt glänzende, fast schwarze Nadeln vom Schmp. 233°. Löslich mit rein blauer Farbe in Pyridin, Chloroform und Aceton.

$C_{40}H_{34}O_4N_8$ (690,6)	Ber. N 16,23	C 69,56	H 4,93
	Gef. » 16,13	» 69,59	» 4,77

bis-Tetrazolium-chlorid (IIIa). 200 mg III werden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Isoamylnitrit versetzt. Beim Überleiten von HCl-Gas verschwindet die blaue Farbe. Aus der gelborangen Lösung scheiden sich harzige Produkte ab, von denen abdekantiert wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl, das man in 20 ccm abs. Alkohol aufnimmt, mit Tierkohle behandelt und mit abs. Äther versetzt. Dabei scheiden sich schwach gelbe Nadeln ab vom Schmp. 242°. Ausbeute 80 mg. Löslich in warmem Wasser.

$C_{40}H_{32}O_4N_8Cl_2$ (759,5)	Ber. N 14,74	Gef. N 14,51
----------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-diveratryl-diformazan (IV)

Die Lösung von 4,5 g Veratral-phenylhydrazon in 100 ccm Äthanol, 50 ccm Methanol und 4 g wasserfreiem Natriumacetat wird unter gutem Rühren bei 0° durch tropfenweises Hinzufügen einer Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g o-Dianisidin, gelöst in 20 ccm Wasser + 2 ccm konz. Schwefelsäure, und 1,4 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser, gekuppelt. Es scheidet sich ein feinkörniger tiefgefärbter Niederschlag ab. Ausbeute 4,8 g.

Verfilzte Nadeln mit schwarzgoldnem Oberflächenglanz vom Schmp. 202°. Löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin usw. mit reiner kornblumenblauer Farbe.

$C_{42}H_{38}N_8O_4$ (718,6)	Ber. C 70,12	H 5,28	N 15,59
	Gef. » 70,14	» 5,42	» 15,33

bis-Tetrazolium-acetat (IVa). Aus 400 mg IV in 40 ccm Eisessig und 4 ccm Isoamylnitrit durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Die blaue Farbe schlägt allmählich in Gelb um. Das Lösungsmittel wird i. V. abgedampft, der rotbraune zähflüssige Rückstand in 20 ccm abs. Methanol aufgenommen und das Tetrazoliumacetat durch Zugabe von abs. Äther zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 320 mg. Schmp. 194°. In Wasser wenig löslich, in Methanol löslich.

$C_{46}H_{42}O_8N_8$ (834,45)	Ber. N 13,43	Gef. N 13,27
-------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-difuryl-diformazan (V)

Die Lösung von 3,72 g Furfurol-phenylhydrazon in 20 ccm Pyridin und 100 ccm Methanol unter Zugabe von 10 g kristallisiertem Natriumacetat wird unter heftigem Turbinieren bei 0° mit einer Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g o-Dianisidin, gelöst in 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, gekuppelt. Bei dieser Verbindung ist es wichtig, einen

Überschuß von Säure zu vermeiden, da sonst Verharzung des Reaktionsproduktes eintritt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 70% d. Th. Zur Reinigung wird aus Pyridin/Wasser umkristallisiert.

Kleine schwarze Kristalle mit mattgelbem Oberflächenglanz vom Schmp. 223°. Löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton mit königsblauer Farbe.

$C_{36}H_{30}O_4N_8$ (638,5)	Ber. C 67,71	H 4,70	N 17,55
	Gef. » 67,76	» 4,84	» 17,27

bis-Tetrazoliumacetat (Va). Aus 200 mg V in 40 ccm Eisessig und 2 ccm Isoamylnitrit. Aufarbeitung wie unter IVa. Ausbeute 80 mg vom Schmp. 168 bis 170°. Löslich in heißem Wasser. Schwach gelbe Kristalle. Die Verbindung ist an der Luft nicht sehr beständig und verharzt schon nach einigen Tagen.

$C_{40}H_{34}O_8N_8$ (754,6)	Ber. N 14,84	Gef. N 14,65
------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dithienyl-diformazan (VI)

Aus 4,04 g Thiophenaldehyd-phenylhydrazon in 20 ccm Pyridin, 100 ccm Methanol und 4 g wasserfreies Natriumacetat, sowie einer Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g o-Dianisidin, gelöst in 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Die Kupplung nimmt man bei 0° unter gutem Rühren vor. Das Diformazan scheidet sich alsbald ab. Nach mehrstündigem Stehen wird es abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 3,6 g. Es wird aus reinem Pyridin umkristallisiert. Blauschwarze Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz. Schmp. 230°. Löslich in Pyridin, Aceton, Chloroform mit tiefer rein blauer Farbe.

$C_{36}H_{30}N_8O_2S_2$ (670,6)	Ber. C 64,47	H 4,48	N 16,69
	Gef. » 64,47	» 4,78	» 16,57

bis-Tetrazolium-acetat (VIa). Aus 400 mg VI in 40 ccm Eisessig und 4 ccm Isoamylnitrit durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bis die blaue Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Das Lösungsmittel wird i. V. abgedampft; das zurückbleibende rotbraune Öl erstarrt nach kurzer Zeit. Es wird in 20 ccm abs. Methanol aufgenommen und in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt. Aus dem farblosen Filtrat wird das Tetrazoliumsalz durch Zugabe von abs. Äther zur krist. Abscheidung gebracht. Es sind schwach gelb gefärbte Nadelchen, die sich bei 240° zersetzen. Die Ausbeute beträgt 300 mg. Löslich in Wasser, Methanol.

$C_{40}H_{34}N_8O_2S_2$ (786,7)	Ber. N 14,25	Gef. N 14,12
---------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dipyridyl(4)-diformazan (VII)

Die Lösung von 3,94 g Pyridin(4)-aldehyd-phenylhydrazon (Schmp. 160°) und 4 g wasserfr. Natriumacetat in einem Gemisch aus je 100 ccm Methanol/Äthanol wird unter gutem Rühren bei 0° mit einer Tetrazoniumsalzlösung aus 2,5 g o-Dianisidin, gelöst in 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, gekuppelt. Nach 24 stündigem Stehen werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,8 g. Zur Reinigung wird aus Pyridin/Wasser umkristallisiert.

Schwarze Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. Löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton mit blauroter Farbe.

$C_{38}H_{32}N_{10}O_2$ (660,6)	Ber. C 69,09	H 4,84	N 21,22
	Gef. » 68,98	» 5,05	» 21,48

bis-Tetrazoliumacetat (VIIa). Aus 400 mg VII in 40 ccm Eisessig und 4 ccm Isoamylnitrit durch mehrstündiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Lösungsmittel wird i. V. entfernt, der Rückstand in Methanol aufgenommen und nach der Behandlung mit Aktivkohle mit Äther versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Äther erhält man schwach gelbe Nadelchen vom Zersp. 205°. Die Ausbeute beträgt etwa 200 mg. Löslich in warmem Wasser.

$C_{42}H_{36}N_{10}O_6$ (776,6) Ber. N 18,04 Gef. N 18,22

N,N'-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dithionaphthényl-diformazan (VIII)

Die Lösung von 2,52 g Thionaphthen(2)-aldehyd-phenylhydrazon und 2 g wasserfr. Natriumacetat in 100 ccm Äthanol und 50 ccm Methanol wird bei 0° mit der Tetrazoniumsalzlösung aus 1,22 g o-Dianisidin, gelöst in 10 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure, und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, gekuppelt. Nach 24stündigem Stehen wird das Kupplungsprodukt abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus unverdünntem Pyridin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,2 g.

Schwarze verfilzte Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz vom Schmp. 248°. Löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform mit rein blauer Farbe.

$C_{44}H_{34}N_8O_2S_2$ (770,7) Ber. C 68,57 H 4,41 N 14,54
Gef. » 68,46 » 4,47 » 14,57

bis-Tetrazoliumacetat (VIIIa). Aus 200 mg Formazan VIII in 40 ccm Eisessig und 2 ccm Isoamylnitrit. Nach 4 Stunden ist die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie mehrfach beschrieben. Aus Äthanol/Äther kristallisiert das Di-tetrazoliumacetat in fast farblosen Nadeln vom Zersp. 211°. Die Ausbeute beträgt 120 mg. Löslich in warmem Wasser.

$C_{48}H_{38}N_8O_6S_2$ (886,7) Ber. N 12,65 Gef. N 12,78

Über Formazyl-Verbindungen II

Neue Synthese für C-heterocyclisch substituierte Formazane und Tetrazoliumsalze

Von Walter Ried und Rosemarie Hoffschmidt*)

Bei der Kupplung von Aryl-hydrazonen heterocyclischer Aldehyde mit Diazoniumsalzen erhält man Formazane, die am Kohlenstoffatom einen Heterocyclus tragen. In vielen Fällen sind jedoch die heterocyclischen Aldehyde nicht ohne weiteres oder nur in schlechten Ausbeuten zugänglich.

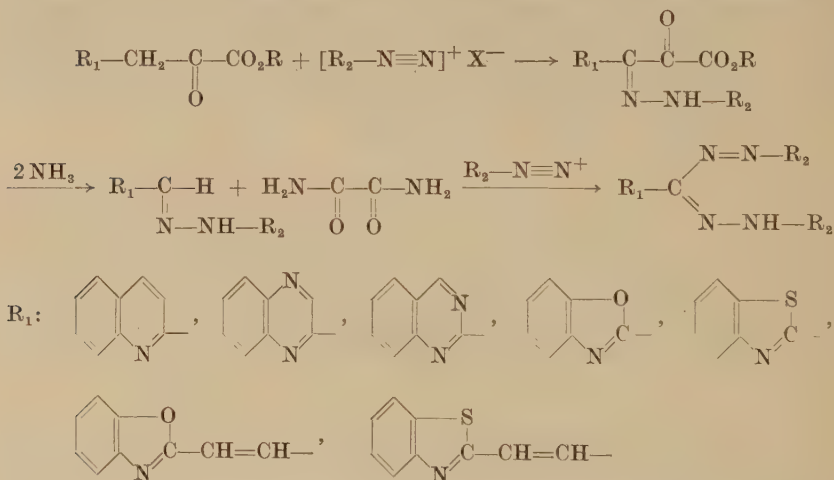
Wir haben gefunden, daß heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester in ammoniakalischem Milieu mit Diazoniumsalzen aromatischer oder heterocyclischer Amine glatt in Forazmyl-Verbindungen umgewandelt werden können. Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß man die schwer zugänglichen Aldehyde nicht in Substanz isolieren muß.

*) Dipl.-Arbeit R. Hoffschmidt, Frankfurt (Main) 1952.

Heterocyklen, die in α - oder γ -Stellung zum Heterocyclus eine Methylgruppe tragen, lassen sich nach W. Borsche u. Mitarb.¹⁾ mit Oxalester in β -heterocyclisch substituierte Brenztraubenester überführen. Läßt man auf diese in essigsaurer Lösung Diazoniumsalze einwirken, so erhält man Aryl-hydrazone β -heterocyclisch substituierter α,β -Diketopropionsäureester. Führt man die Kuppelung in natron-alkalischer Lösung durch, dann erhält man Aryl-hydrazone von heterocyclischen Aldehyden.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf den Chinolyl-, Chinoxalyl-, Chinazolyl-, Benzoxazolyl- und Benzthiazolylbrenztraubensäureester, sowie auf den α -Keto- δ -benzoxazolyl- γ,δ -pentensäureester²⁾ und den α -Keto- δ -benzthiazolyl- γ,δ -pentensäureester.

Die Ester werden in verd. wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter gutem Rühren mit der gekühlten Diazoniumlösung langsam vermischt. Die Abscheidung des gebildeten Formazans beginnt nach kurzer Zeit. Die Reaktion dürfte über folgende Stufen ablaufen:



Das bei der aminolytischen Spaltung gebildete Oxamid konnten wir isolieren.

Beim Oxalo-crotonsäureester (I) haben B. Prager³⁾ und beim Oxalo-sorbinsäureester (II) W. Borsche und R. Manteuffel⁴⁾ in

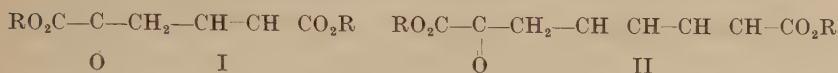
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 (1936); **529**, 266 (1937); **537**, 39 (1938); **537**, 53 (1938); Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1176 (1943).

²⁾ W. Doeller, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2148 (1939).

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **338**, 360 (1905).

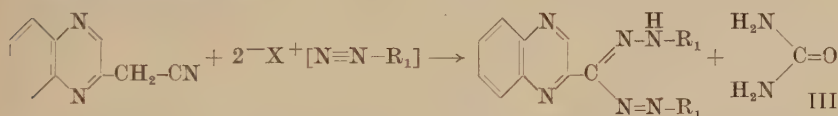
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **505**, 177 (1933).

ammoniakalischer Lösung bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen ebenfalls Formazanbildung unter Oxamid-abspaltung beobachtet.



Beide Verbindungen sind in gewissem Sinne mit den heterocyclisch substituierten Brenztraubenestern vergleichbar. Im einen Falle wird die Methylengruppe von einer Carbonylgruppe und einem Doppelbindungssystem, im anderen Falle von einer Carbonylgruppe und dem Heterocyclus flankiert; dadurch wird sie in doppelter Hinsicht aktiviert. Die aminolytische Abspaltung der Oxalsäuregruppe vollzieht sich deshalb sehr leicht.

Wir haben weiterhin einige heterocyclisch substituierte Acetonitrile, in denen die Methylengruppe durch die Nachbarschaft von Heterocyclus und Cyangruppe ebenfalls sehr reaktionsfähig ist, mit Diazoniumsalzen in ammoniakalischem Milieu zur Reaktion gebracht. Chinoxalyl- und 3-Methyl-chinoxalyl-acetonitril liefern Formazane (III), die mit denen aus den entsprechenden Brenztraubenestern identisch sind.



Benzthiazolyl-, Benzoxazolyl- und Chinolyl-acetonitril liefern unter den gleichen Bedingungen keine Formazane, sondern Arylhydrazone heterocyclisch substituierter Glyoxylsäurenitrile, die mit denen von W. Borsche und Mitarb.¹⁾ hergestellten identisch sind.

Die neuen Formazylverbindungen lösen sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe; in kristallisiertem Zustand sind sie je nach Art des substituierenden Heterocyclus orange, bordeauxrot oder violett gefärbt. Mit Schwermetallsalzen wie Kupfer-, Cobalt- oder Nickel-acetat bilden sie tiefgefärbte, sehr schwer lösliche Komplexverbindungen. Konz. Schwefelsäure erzeugt die für Formazylverbindungen charakteristische grüne bis blaue Halochromie.

Die oxydative Cyclisierung der Formazane zu den C-heterocyclisch substituierten Tetrazoliumsalzen gelingt in Dioxan mittels Isoamylnitrit und Salzsäuregas. Die Reinigung der Tetrazoliumsalze bereitete in einigen Fällen Schwierigkeiten. In reinem Zustand sind sie unter Lichtausschluß gut haltbar. Für eine biologische Anwendung als Reduktionsindikatoren besitzen sie keine Vorteile gegenüber den von R. Kuhn und D. Jerchel entwickelten Tetrazoliumsalzen.

Beschreibung der Versuche

N,N'-Di-(4-brom-phenyl)-C-chinoly(2)-formazan

3,63 g Chinoly(2)-brenztraubenester wurden in 250 ccm wäßr.-ammoniakalischem Methanol (165 ccm Wasser, 33 ccm 25-proc. Ammoniak und 50 ccm Methanol) in der Wärme gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf 0° abgekühlt und unter gutem Rühren mit einer Diazoniumsalzlösung aus 5,16 g p-Bromanilin, gelöst in 50 ccm Wasser und 7,5 ccm konz. Salzsäure, und 30 ccm 1n-Natriumnitritlösung, gekuppelt. Nach erfolgter Zugabe der Diazoniumsalzlösung wurde noch zwei Stunden gerührt. Das Formazan wurde scharf abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 14,1g, 79% d. Th. Das gut getrocknete Rohprodukt wurde in dest. Xylol gelöst; dabei blieb das abgespaltene Oxamid zurück. (Das Oxamid wurde aus Dioxan und Wasser umkristallisiert. Es kristallisierte in farblosen Nadeln und sublimierte beim Erhitzen über 200°. Beim trocknen Erhitzen mit Ätzkali entwickelte sich Ammoniak, im Rückstand konnten die Oxalationen als Calciumoxalat nachgewiesen werden.) Die Lösung des Formazans in Xylol wurde mit Tierkohle behandelt und filtriert. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich kleine dunkelrote warzenförmige Kristalle ab, die bei 199–200° schmolzen. Mit konz. Schwefelsäure gaben sie eine turmalingüne Halochromie.

$C_{22}H_{15}N_5Br_2$ (509,0)	Ber. C 51,87	H 2,97	N 13,76
	Gef. » 51,71	» 3,21	» 13,60

Pikrat. Aus der Dioxanlösung des Formazans kristallisierte nach Zusatz von wäßr. Pikrinsäure ein Pikrat in gelben Nadeln vom Schmp. 232° aus.

Das Formazan bildete mit Kupferacetat in Dioxanlösung ein tiefviolett-gefärbtes Komplexsalz.

2,3-Di-(4-brom-phenyl)-5-chinoly(2)-tetrazoliumchlorid

5,09 g des Formazans wurden in 120 ccm Dioxan gelöst und mit 10 ccm Äthyl-nitrit versetzt. Unter gutem Rühren wurden innerhalb von 4 Stunden unter gleichzeitiger Außenkühlung 200 ccm Eiswasser in Anteilen von je 10 ccm zugesetzt. Gleichzeitig wurde ein lebhafter Strom von HCl-Gas durch die Mischung geleitet. Durch entsprechende Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 5° ansteigt. Die rote Formazanfarbe verschwindet vollständig, die hellgelbe Lösung wird $\frac{1}{2}$ Stunde mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und in den Eisschrank gestellt. Nach zwei Tagen hatte sich das Tetrazoliumsalz in farblosen Flocken abgeschieden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,82 g, 52% d. Th. Zur Reinigung wurde es in Methanol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und das Filtrat bis zur Trübung mit Äther versetzt. Beim Stehen im Eisschrank kristallisierten feine, schneeweiße Nadelchen aus, die bei 241° schmolzen.

$C_{22}H_{14}N_5Br_2Cl$ (543,4)	Ber. C 48,58	H 2,59	N 12,88
	Gef. » 48,30	» 2,72	» 12,96

N,N'-Di-(4-brom-phenyl)-C-chinoxalyl-formazan

3,66 g Chinoxalyl-brenztraubensäureester wurden, wie oben beschrieben, in 250 ccm verd. methanolischem Ammoniak gelöst und mit der Diazoniumsalzlösung aus 5,16 g p-Bromanilin gekuppelt. Das gebildete Formazan schied sich sofort als roter Niederschlag ab. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter I beschrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 13,8 g; 78% d. Th. Aus Xylol kristallisierte das Formazan in rotviolett gefärbten, zu Drusen vereinigten Kristallen, die bei 208–212° schmolzen. Mit konz. Schwefelsäure gaben sie eine blaue Halochromie.

$C_{21}H_{14}N_6Br_2$ (510,0)	Ber. C 49,41	H 2,76	N 16,47
	Gef. » 49,32	» 2,93	» 16,60

2,3-Di-(4-brom-phenyl)-5-chinoxalyl-tetrazoliumchlorid

5,1 g III wurden in 120 ccm Dioxan nach Zugabe von 15 ccm Äthylnitrit, wie zuvor beschrieben, behandelt. Es wurden 3,54 g (65% d. Th.) schwach gelb gefärbtes Tetrazoliumchlorid als Rohprodukt erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Äther setzten sich weiße verfilzte Nadeln ab. Schmp. 229°. Die Substanz ist luft- und lichtempfindlich und färbt sich an der Oberfläche rot an. Sie wurde deshalb in einer braunen Flasche aufbewahrt.

$C_{21}H_{13}N_8Br_2Cl$ (544,4)	Ber. C 46,29	H 2,40	N 15,44
	Gef. » 46,17	» 2,51	» 15,60

N,N'-Di-(4-brom-phenyl)-C-chinazolyl(2)-formazan

3,66 g Chinazolyl-brenztraubenester wurden, wie unter I beschrieben, mit 5,16 g p-Bromanilin gekuppelt. Das gebildete Rohformazan schied sich als dunkelroter Niederschlag ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 11,2 g. Beim Umkristallisieren zersetzte sich das Formazan. Es war deshalb nicht möglich, ein reines Produkt zu isolieren.

N,N'-Di-(4-brom-phenyl)-C-benzoxazolyl(2)-formazan

3,15 g Benzoxazolyl-brenztraubensäureester wurden mit der Diazoniumsalzlösung aus 5,16 g p-Bromanilin gekuppelt. Das Formazan schied sich als kirschroter Niederschlag ab. Um die Bildung von harzigen Produkten zu vermeiden, kuppelt man bei möglichst tiefen Temperaturen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 10,9 g; 76% d. Th.

Zur Reinigung wurde in Xylol gelöst, mit Tierkohle behandelt und das Filtrat langsam eingeengt. Das reine Produkt kristallisiert in prächtigen bordeauxroten Nadelchen. Schmp. 218—220°. Mit Schwefelsäure wurde eine turmalingrüne Halochromie beobachtet.

$C_{20}H_{13}N_5Br_2O$ (499,0)	Ber. C 46,60	H 2,54	N 13,60
	Gef. » 46,39	» 2,66	» 13,74

2,3-Di-(4-brom-phenyl)-5-benzoxazolyl(2)-tetrazoliumchlorid

4,99 g des Formazans wurden mit 10 ccm Isoamylnitrit in 120 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit HCl-Gas behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben. Schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 251°.

$C_{20}H_{12}N_8OBr_2Cl$ (533,4)	Ber. C 44,99	H 2,26	N 13,13
	Gef. » 44,71	» 2,41	» 13,39

N,N'-Di-(4-brom-phenyl)-C-benzthiazolyl(2)-formazan

3,75 g Benzthiazolyl-brenztraubensäureester wurden, wie unter I beschrieben, mit der Diazoniumsalzlösung aus 5,16 g p-Bromanilin gekuppelt. Das Formazan schied sich als orangeroter Niederschlag ab und wurde nach mehrstündigem Stehen in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 11,21 g; 62% d. Th. Zur Reinigung wurde das Formazan aus Xylol umkristallisiert. Es kristallisiert in orangeroten verfilzten Nadelchen, die bei 214—215° schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure beobachtet man eine smaragdgrüne Färbung.

$C_{20}H_{13}N_5SBr_2$ (515,0)	Ber. C 46,60	H 2,54	N 13,60
	Gef. » 46,52	» 2,59	» 13,75

2,3-Di-(4-brom-phenyl)-5-benzthiazolyl(2)-tetrazoliumchlorid

5,19 g Benzthiazolyl-brenztrauben-ester wurden in 120 ccm Dioxan mit 10 ccm Isoamylnitrit und HCl-Gas in der üblichen Weise oxydiert und aufgearbeitet. Ausbeute an Tetrazoliumsalz 3,1 g, 56% d. Th.

Das gereinigte Tetrazoliumsalz kristallisiert in feinen, weißen Nadelchen und schmilzt bei 236°.

$C_{20}H_{12}N_5SBr_2Cl$ (549,5)	Ber. C 43,68	H 2,20	N 12,75
	Gef. » 43,51	» 2,34	» 12,34

N,N'-Di-phenyl-C-(β -benzoxazolyl)-vinyl-formazan

3,84 g α -Keto- δ -benzoxazolyl- γ , δ -pentensäureester wurden mit der Diazoniumsalzlösung aus 3,0 g dest. Anilin gekuppelt. Die Ausbeute betrug 9,0 g. Es wurde aus Pyridin umkristallisiert. Die reine Substanz stellt tiefviolette Kristalle vom Schmp. 148° dar. Mit konz. Schwefelsäure grüne Halochromie.

$C_{22}H_{17}N_5O$ (367,3)	Ber. N 19,07	Gef. N 18,89
----------------------------	--------------	--------------

N,N'-Di-(p-bromphenyl)-C-(β -benzthiazolyl)vinyl-formazan

2-Propenyl-benzthiazol. 12,6 g Zinksalz des o-Amino-thiophenols wurden mit 27,2 g Crotonsäureanhydrid zum leichten Sieden erhitzt. Die gebildete Crotonsäure wurde nach 1 Stunde bis 200° abdestilliert und anschließend die Destillation i. V. fortgesetzt. Die Destillate wurden vereinigt, mit Äther verdünnt und zur Entfernung der Crotonsäure mit 180 ccm 2n-Natronlauge portionsweise durchgeschüttelt. Das gebildete Propenyl-benzthiazol geht zwischen 146—148°/12 über. Die Ausbeute beträgt 9,9 g; 71% d. Th.

α -Keto- δ -benzthiazolyl- γ , δ -pentensäureester

α -Keto- δ -benzthiazolyl- γ , δ -pentensäureester. Zu einer Alkoholatlösung aus 7,8 g Kalium, 50 ccm abs. Äther und 36 ccm abs. Alkohol gibt man unter Eiskühlung 14,6 g dest. Oxalsäure-diäthylester und 20 Min. später 15,9 g 2-Propenyl-benzthiazol. Die Lösung färbt sich blutrot unter gleichzeitiger Abscheidung des ziegelroten Kaliumsalzes. Zur vollständigen Abscheidung des Salzes läßt man das Gemisch einige Tage im Kühlschrank stehen. Das Kaliumsalz wird abgesaugt, mit 2n-Essigsäure gut verrieben. Der Ester scheidet sich als goldgelbes Pulver ab. Das Rohprodukt kann sofort weiterverarbeitet werden.

Kupplung mit p-Bromanilin

4,11 g des Esters werden, wie mehrfach beschrieben, mit der Diazoniumsalzlösung aus 5,16 g p-Bromanilin gekuppelt. Aus Xylol kristallisiert das Formazan in tiefvioletten Nadeln vom Schmp. 203°. Die Ausbeute beträgt 3,7 g, 46,2% d. Th.

$C_{22}H_{15}N_5SBr_2$ (541,3)	Ber. N 12,94	Gef. N 12,86
--------------------------------	--------------	--------------

N,N'-(Di-p-chlor-phenyl)-C-(3-methyl-chinoxalyl(2))-formazan

1,83 g 3-Methyl-chinoxalyl(2)-acetonitril werden in 150 ccm Äthanol und 5 ccm konz. Ammoniak gelöst und bei -3° unter gutem Rühren langsam mit einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chloranilin, gelöst in 20 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure, und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, vermischt. Der gebildete Farbstoff wird nach 24 Stunden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Pyridin/Wasser kristallisiert er in mikrokristallinen zitronengelben Nadeln vom Schmp. 240° aus. Die Ausbeute beträgt 1,9 g. Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{22}H_{16}N_6Cl_2$ (431,1)	Ber. N 19,50	Gef. N 19,68
-------------------------------	--------------	--------------

Beim Eindampfen des wäßrigen Filtrates nach Abtrennung des gebildeten Formazans konnten wir Harnstoff isolieren, der bei der aminolytischen Abspaltung der Cyan-Gruppe entstanden war.

p-Brom-phenylhydrazon des Benzthiazolyl-glyoxylsäure-nitrils

0,87 g Benzthiazolyl-acetonitril werden in 50 ccm Methanol, 11 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasser gelöst. Innerhalb 30 Min. läßt man die Diazonium-salzlösung aus 0,85 g *p*-Brom-anilin, 25 ccm Wasser, 1,3 ccm konz. HCl und 0,35 g Natriumnitrit eintropfen. Nach dreistündigem Stehen im Eisschrank werden die gebildeten Kristalle abfiltriert. Aus Methanol/Aktivkohle werden goldfarbene, glänzende Kristallbüschel vom Schmp. 169° erhalten. Ausbeute 1,2 g.

 $C_{15}H_9N_4SBr$ (357,0)

Ber. N 15,96

Gef. N 16,07

Über Formazyl-Verbindungen III

Neue Carbo- und heterocyclische Mono- und Di-formazane

Von Walter Ried, Heinrich Gick und Georg Oertel*)

Bei unseren Bemühungen¹⁾, für biochemische Untersuchungen Formazyl-Verbindungen mit blauer Lösungsfarbe aufzufinden, stellten wir eine große Zahl neuer Mono- und Di-formazane mit heterocyclischen Ringen her, die wir in die entsprechenden Tetrazolium-Salze überführen konnten.

I. Formazane mit einem Hetero-Ring

- a) Am C_5 heterocyclisch substituierte Formazane erhielten wir durch Kupplung der Aryl-hydrazone heterocyclischer Aldehyde mit diazotierten aromatischen Mono- oder Di-aminen.
- b) Am N_3 heterocyclisch substituierte Formazane entstanden bei Kupplung von Aryliden-pyridyl(2)- bzw. chinolyl(2)-hydrazonen mit aromatischen Mono- oder Di-aminen.
- c) Am N_2 heterocyclisch substituierte Formazane bildeten sich bei der Umsetzung von Aryliden-aryl-hydrazonen mit diazotierten heterocyclischen Aminen.

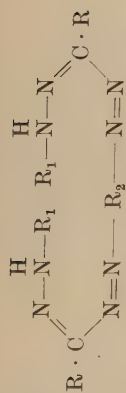
II. Formazane mit zwei Hetero-Ringen (C_5, N_3) erhielten wir bei der Kupplung der Pyridyl(2)- bzw. Chinolyl(2)-hydrazone heterocyclischer Aldehyde mit diazotierten aromatischen Mono- oder Di-aminen.

III. Formazane, die ausschließlich heterocyclische Substituenten tragen, entstanden bei der Kupplung von Chinolyl(2)-hydrazonen heterocyclischer Aldehyde mit diazotierten heterocyclischen Aminen.

*) Heinrich Gick u. Georg Oertel, Dissertation, Frankfurt (Main) 1953.

1) Walter Ried u. Heinrich Gick, I. Mitt., Liebigs Ann. Chem. **581**, 16 (1953).

Di-formazane



Tab. 2

	R	R ₁	R ₂	Schmp. (Formazan)	Schmp. (Tetr. Salz)
I a)	Furyl(2)-	Phenyl-	p-(Di-o-methoxy)- diphenylenyl-	223°	168—170°
	Pyridyl(2)-	»	»	216°	239°
	Pyridyl(4)-	»	»	272—274°	203—205°
	Thienyl(2)-	»	»	230°	240°
	Thionaphtenyl(2)-	»	»	248°	211°
	Benzthiazolyl(2)-	»	»	226°	—
	Thienyl(2)-	Phenyl-	Diphenylenyl-	233°	—
b)	Phenyl-	Pyridyl(2)-	p-(Di-o-methoxy)- diphenylenyl-	218°	223°
	o-Nitro-phenyl-	»	»	205°	204°
	o-Chlor-phenyl-	»	»	187°	213°
	Phenyl-	Chinolyl(2)-	»	153°	223°
	o-Nitro-phenyl-	»	»	203°	174°
	o-Chlor-phenyl-	»	»	161°	182°
	Furyl(2)-	Pyridyl(2)-	»	200°	—
II	Pyridyl(2)-	»	»	214°	202°
	Pyridyl(4)	»	»	217°	173°
	Thionaphtenyl(2)-	»	»	241°	196—198°
	Furyl(2)-	Chinolyl(2)-	»	222°	—

Die Versuchsergebnisse geben einen schönen Überblick über die Zusammenhänge von Substitution und Farbe bei den Formazyl-Verbindungen.

Mono-formazane, ganz gleich ob sie sich von Phenyl-, Pyridyl-, oder Chinolyl-hydrazonen aromatischer oder heterocyclischer Aldehyde durch Kupplung mit Diazoniumsalzen aromatischer oder heterocyclischer Amine ableiten, besitzen stets rote Lösungsfarben, die je nach Substitution nur graduelle Unterschiede aufweisen.

Di-formazane besitzen im allgemeinen ebenfalls rote, nach tieferen Tönen verschobene Lösungsfarben. Blaue Di-formazane entstehen nur bei der Verwendung von o-Dianisidin als Kupplungsbasis im Verein mit Phenyl-hydrazonen heterocyclischer oder aromatischer Aldehyde, die einen positivierenden Substituenten (OCH_3 , OH) tragen. Ersetzt man die Phenyl-hydrzone durch die Pyridyl-, oder Chinolylhydrazone, so erhält man wiederum rote Di-formazane; den gleichen Effekt bewirken negativierende Substituenten (NO_2 , Halogen) in der Aldehyd-Komponente, sowie der Ersatz von o-Dianisidin durch andere Di-amine (Benzidin, p-Phenylen-diamin).

Die Dehydrierung zu Tetrazoliumsalzen erfolgte durch Einwirkung von Iso-amyl-nitrit auf die Formazane in Eisessiglösung.

Für die Überlassung von Chemikalien danken wir herzlich den Herren Prof. Dr. G. Ehrhart, Dr. H. Greune von den Farbwerken Höchst, sowie Herrn Dr. W. Seidenfaden, Naphtolchemie, Offenbach/Main.

Beschreibung der Versuche

N-(*m*-Trifluormethyl-phenyl)-*N'*-phenyl-*C*-thienyl-formazan (I)

4,04 g Thiophenalddehyd²⁾-phenylhydrazon werden in 50 ccm Äthanol und 10 ccm Pyridin klar gelöst und 5 g wasserfreies Natriumacetat in 100 g Methanol hinzugegeben. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt.

3,22 g *m*-Aminobenzotrifluorid werden in 20 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure gelöst und wie üblich mit 1,4 g Natriumnitrit diazotiert.

Beide Lösungen werden bei 0° gekuppelt. Die Lösung wird tief dunkelrot. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und i. V. getrocknet.

Weinrote Nadeln, Schmp. 128°. Ausbeute 4,3 g. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{F}_3\text{S}$ (374,3)

Ber. C 57,75

H 3,48

N 14,97

Gef. » 57,65

» 3,66

» 15,05

2-(*m*-Trifluormethyl-phenyl)-*3*-phenyl-*5*-thienyl-tetrazolium-acetat (II)

400 mg der Verbindung I werden in 40 ccm Eisessig und 4 ccm Isoamylnitrit 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die anfangs tiefroter Farblösung hellgelb geworden. Das Lösungsmittel wird i. V. abgedampft. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkelbraunes, bald erstarrendes Öl, welches in 20 ccm Methanol aufgenommen wird. Es wird kurze Zeit mit Aktivkohle am Rückfluß gereinigt, filtriert und mit abs. Äther, den man in kleinen Portionen

²⁾ Hergestellt nach Org. Syntheses **31**, Seite 108.

zusetzt, das Salz zur Kristallisation gebracht. Nach nochmaliger Kristallisation aus Äthanol/Äther erhält man schwachgelbe Kristallnadeln, welche sich gut in Wasser lösen. Schmp. 223°. Ausbeute 280 mg.

$C_{20}H_{15}N_4F_3O_2S$ (432,3) Ber. N 12,96 Gef. N 13,12

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-pyridyl(2)-C-phenyl-formazan (III)

Analog zu I aus 2 g Benzal-pyridyl(2)-hydrazon³⁾ in 50 ccm Methanol und 30 ccm Pyridin und 2,5 g Natriumacetat in 25 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chloranilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Methanol.

Schwarzrote verfilzte Nadeln. Schmp. 108°. Ausbeute 0,8 g. Löslich in Chloroform, Pyridin, Äthanol.

$C_{18}H_{14}N_6Cl$ (335,8) Ber. N 20,86 Gef. N 20,88

Tetrazolium-acetat (IV). Aus 0,4 g III in 30 ccm Eisessig und 2 ccm Isoamyl-nitrit. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbes feinkristallines Pulver. Schmp. 113°. Ausbeute 0,3 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{20}H_{16}O_2N_5Cl$ (393,8) Ber. C 61,00 H 4,05 N 17,79
Gef. » 61,26 » 4,11 » 17,95

N-[p-Chlor-phenyl]N'-pyridyl(2)-C-(o-oxy-phenyl)-formazan (V)

Aus 0,7 g Salicylal-pyridyl(2)-hydrazon in 40 ccm Methanol und 10 ccm Pyridin und einer Diazoniumsalzlösung aus 0,42 g p-Chloranilin in 0,8 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,25 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser bei gleichzeitigem Zutropfen einer Lösung von 0,8 g Natriumacetat in 10 ccm Methanol. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Braunrote Kristalle. Schmp. 194°. Ausbeute 0,5 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{18}H_{14}ON_5Cl$ (351,8) Ber. N 19,91 Gef. N 20,02

Tetrazolium-acetat (VI). Aus 0,4 g V in 30 ccm Eisessig und 2 ccm Isoamyl-nitrit. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbes Pulver. Schmp. 248°. Ausbeute 0,3 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{20}H_{16}O_3N_5Cl$ (409,8) Ber. N 17,09 Gef. N 17,31

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-pyridyl(2)-C-(o-nitro-phenyl)-formazan (VII)

Aus 2,4 g o-Nitro-benzal-pyridyl(2)-hydrazon in 200 ccm, Äthanol, 200 ccm Pyridin und 2,5 g Natriumacetat in 15 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei —3°. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze Nadeln. Schmp. 146°. Ausbeute 0,8 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{18}H_{13}O_2N_6Cl$ (380,8) Ber. N 22,07 Gef. N 22,14

Tetrazolium-acetat (VIII). Aus 0,2 g VII und 1 ccm Isoamylnitrit in 20 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther/Aktivkohle.

Schwach gelbliche Kristalle. Schmp. 181°. Ausbeute 0,1 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{20}H_{15}O_4N_6Cl$ (438,8) Ber. N 19,16 Gef. N 19,23

³⁾ Pyridyl(2)-hydrazin, hergestellt nach R. Fargher u. R. Furness, J. chem. Soc. [London] **107**, 688 (1915); A. Tschitschibabin u. B. Rasorenow, J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1236 (1915), ref. C **1916**, II, 16.

N-(*p*-Chlor-phenyl)-*N'*-pyridyl(2)-*C*-(*o*-chlor-phenyl)-formazan (IX)

Aus 2,3 g *o*-Chlor-benzal-pyridyl(2)-hydrazon in 150 ccm Dioxan, 2,5 g Natriumacetat in 25 ccm Methanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g *p*-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 15 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei -3° . Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Tiefrote, glänzende Kristalle. Schmp. 105° . Ausbeute 0,9 g. Löslich in Chloroform, Pyridin.

$C_{18}H_{15}N_5Cl_2$ (370,2) Ber. N 18,92 Gef. N 18,99

Tetrazolium-acetat (X). Aus 0,2 g IX und 1 ccm Isoamylnitrit in 20 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser/Aktivkohle.

Farblose Kristalle. Schmp. 184° . Ausbeute 0,1 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{20}H_{15}O_2N_5Cl_2$ (428,3) Ber. N 16,36 Gef. N 16,51

N-(*p*-Chlor-phenyl)-*N'*-pyridyl(2)-*C*-(*p*-methoxy-phenyl)-formazan (XI)

Aus 2,3 g Anisal-pyridyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 30 ccm Pyridin und 50 ccm Methanol, und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g *p*-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei -5° . Umkristallisieren aus Methanol.

Rotbraune, verfilzte Nadelchen. Schmp. 145° . Ausbeute 1,6 g. Löslich in Aceton, Äthanol.

$C_{19}H_{16}ON_5Cl$ (365,8) Ber. N 19,15 Gef. N 19,23

Tetrazolium-acetat (XII). Aus 0,5 g XI und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Farblose Kristalle. Schmp. 165° . Ausbeute 0,5 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{21}H_{18}O_3N_5Cl$ (423,9) Ber. N 16,52 Gef. N 16,65

N-(*p*-Chlor-phenyl)-*N'*-chinolyl(2)-*C*-phenyl-formazan (XIII)

Aus 2,47 g Benzal-chinolyl(2)-hydrazon⁴) und 2,5 g Natriumacetat in 200 ccm Methanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g *p*-Chloranilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, bei -5° . Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarzrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 176° . Ausbeute 1,8 g. Löslich in Pyridin, Chloroform, Äthanol.

$C_{22}H_{16}N_5Cl$ (385,8) Ber. N 18,15 Gef. N 17,75

Tetrazolium-acetat (XIV). Aus 0,2 g XIII und 1 ccm Isoamylnitrit in 20 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbliche Kristalle. Schmp. 204° . Ausbeute 0,2 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{24}H_{18}O_2N_5Cl$ (443,9) Ber. C 64,93 H 4,09 N 15,33
Gef. » 65,20 » 4,02 » 15,21

N-(*p*-Chlor-phenyl)-*N'*-chinolyl(2)-*C*-(*o*-oxy-phenyl)-formazan (XV)

Aus 2,1 g Salicylal-chinolyl(2)-hydrazon in 150 ccm Äthanol, 2,1 g Natriumacetat in 20 ccm Methanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,1 g *p*-Chloranilin in 2,1 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei -3° . Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarzrote Nadeln. Schmp. 179° . Ausbeute 1,1 g. Löslich in Aceton, Äthanol.

$C_{22}H_{16}ON_5Cl$ (401,8) Ber. N 17,43 Gef. N 17,16

⁴) Chinolyl(2)-hydrazin hergestellt nach W. Perkin u. R. Robinson, J. Chem. Soc. [London] **103**, 1978 (1913).

Tetrazolium-acetat (XVI). Aus 0,4 g XV und 2 ccm Isoamylnitrit in 30 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbe Kristalle. Schmp. 211°. Ausbeute 0,2 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{24}H_{18}O_3N_5Cl$ (459,9) Ber. N 15,23 Gef. N 15,07

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-(o-nitro-phenyl)-formazan (XVII)

Aus 2,9 g o-Nitro-benzal-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 100 ccm Methanol und 25 ccm Pyridin, sowie einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, bei -2°. Umkristallisieren aus Methanol.

Rote Kristallblättchen mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 188°. Ausbeute 2,1 g. Löslich in Äthanol, Methanol.

$C_{22}H_{15}O_2N_6Cl$ (430,8) Ber. N 19,51 Gef. N 19,26

Tetrazolium-acetat (XVIII). Aus 0,5 g XVII und 2,5 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbliche Kristalle. Schmp. 203°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{24}H_{17}O_4N_6Cl$ (488,9) Ber. N 17,19 Gef. N 16,88

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-(o-chlor-phenyl)-formazan (XIX)

Aus 2,8 g o-Chlor-benzal-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 250 ccm Äthanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, bei -5°. Umkristallisieren aus Äthanol.

Orangerote Kristalle. Schmp. 150°. Ausbeute 0,9 g. Löslich in Äthanol, Aceton.

$C_{22}H_{15}N_5Cl_2$ (420,3) Ber. N 16,66 Gef. N 16,80

Tetrazolium-acetat (XX). Aus 0,2 g XIX und 1 ccm Isoamylnitrit in 20 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbliche Kristalle. Schmp. 220°. Ausbeute 0,2 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{24}H_{17}O_2N_5Cl_2$ (478,3) Ber. N 14,64 Gef. N 14,94

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-(p-methoxy-phenyl)-formazan (XXI)

Aus 2,77 g Anisal-chinolyl(2)-hydrazon in 70 ccm Aceton, 2,5 g Natriumacetat in 25 ccm Methanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarzrote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 172°. Ausbeute 1,2 g. Löslich in Pyridin, Aceton.

$C_{23}H_{18}ON_5Cl$ (415,9) Ber. N 16,84 Gef. N 16,80

Tetrazolium-acetat (XXII). Aus 0,4 g XXI und 2 ccm Isoamylnitrit in 30 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser.

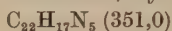
Gelbliches Pulver. Schmp. 215°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{25}H_{20}O_3N_5Cl$ (473,9) Ber. N 14,78 Gef. N 14,52

N-Chinolyl(6)-N',C-diphenyl-formazan (XXIII)

Aus 14 g Benzaldehyd-phenylhydrazon und 15 g Natriumacetat in 30 ccm Pyridin und 600 ccm Methanol und einer Diazoniumsalzlösung aus 10 g 6-Amino-chinolin in 50 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure sowie 4,2 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Aceton/Wasser.

Schwarzgrüne glänzende Nadelchen. Schmp. 174°. Ausbeute 12 g. Löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin.



Ber. N 19,94

Gef. N 19,68

Tetrazolium-pikrat (XXIIIa). Aus 1,7 g XXIII in 50 ccm Chloroform, 1 g Isoamylnitrit und Salzsäuregas. Die entfärbte Lösung wird eingengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit wäßriger Pikrinsäure versetzt. Das Rohpikrat wird aus Methanol in kanariengelben Nadelchen erhalten. Schmp. 133,5°.

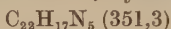


Ber. N 19,33

Gef. N 19,42

N-Chinolyl(7)-N',C-diphenyl-formazan (XXIV)

Aus 3,6 g Benzaldehyd-phenylhydrazon, 4 g Natriumacetat in 30 ccm Pyridin und 160 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalzlösung aus 2,8 g 7-Amino-chinolin in 100 ccm Wasser, 8 ccm konz. Salzsäure und 1,2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Unkristallisieren aus Aceton/Wasser. Dunkelrote Nadelchen. Löslich in Aceton, Pyridin. Schmp. 168°.



Ber. N 19,94

Gef. N 19,76

Tetrazolium-pikrat (XXIVa). Aus 3,15 g XXIV in 100 ccm Chloroform und 2,5 g Isoamylnitrit mit Salzsäuregas. Aufarbeiten wie unter XXIIIa beschrieben. Umkristallisieren aus Methanol; gelbe Nadelchen vom Schmp. 190—192°.



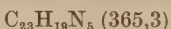
Ber. N 19,33

Gef. N 19,34

N-Chinaldyl(3)-N',C-diphenyl-formazan (XXV)

Aus 19,7 g Benzaldehyd-phenylhydrazon, 21 g krist. Natriumacetat in 50 ccm Pyridin und 750 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalzlösung aus 15,8 g 3-Amino-chinaldin in 75 ccm Wasser, 40 ccm konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Essigester aus der Hülse extrahiert.

Schwarzrote Nadelchen vom Schmp. 211°. Löslich in Pyridin, Aceton.



Ber. N 19,17

Gef. N 19,27

N-(6-Äthoxy-chinolyl(2))-N',C-diphenyl-formazan (XXVI)

Aus 6,6 g 5-Amino-6-äthoxy-chinolin-chlorhydrat in 50 ccm Wasser, 20 ccm konz. Salzsäure und 2,3 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser, sowie einer Lösung von 6,6 g Benzaldehyd-phenylhydrazon in 17 ccm Pyridin, 7 g krist. Natriumacetat und 350 ccm Methanol. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser.

Blauschwarze Nadelchen vom Schmp. 145—146°.



Ber. N 18,49

Gef. N 18,28

N-Thiazolyl(2)-N',C-diphenyl-formazan (XXVII)

Aus 19,6 g Benzaldehyd-phenylhydrazon, 20 g krist. Natriumacetat in 50 ccm Pyridin, 800 ccm Wasser, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 10 g Amino-thiazol in 100 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Aceton/Wasser oder Pyridin/Wasser.

Schwarze, glitzernde Nadelchen vom Schmp. 158—159°.



Ber. N 22,80

Gef. N 22,68

N-(Dehydro-thio-p-toluidyl)-N',C-diphenyl-formazan (XXVIII)

Aus 4,9 g Benzaldehyd-phenylhydrazon, 5,5 g krist. Natriumacetat in 15 ccm Pyridin und 200 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 6,0 g

Dehydro-thio-p-toluidin in 40 ccm Wasser, 10 ccm Salzsäure und 1,8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser. Umkristallisieren aus wenig siedendem Pyridin unter Zusatz von einigen Tropfen siedendem Wasser.

Mikrokristalline, tiefviolette Nadelchen vom Schmp. 197°.

$C_{27}H_{21}N_5S$ (447,3) Ber. N 15,66 Gef. N 15,74

Tetrazolium-pikrat (XXVIIIa). Aus 2,3 g XXVIII in 100 ccm Eisessig mit 3 g Isoamylnitrit. Erwärmen auf 50°. Nach Entfärbung der Lösung Eisessig i. V. abziehen. Rückstand mit Wasser aufnehmen und mit Pikrinsäure fällen. Umkristallisieren aus Chloroform. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 200—202°.

$C_{27}H_{20}N_5S \cdot C_6H_3N_3O_7$ (675,3) Ber. N 16,58 Gef. N 16,80

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-pyridyl(2)-C-furyl-formazan (XXIX)

Aus 1,87 g Furfurol-pyridyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 100 ccm Äthylalkohol und 10 ccm Pyridin sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 10 ccm Wasser, 2,5 ccm konz. Salzsäure und 0,7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser.

Rote, verfilzte Nadeln. Schmp. 114°. Ausbeute 2,1 g. Löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin.

$C_{16}H_{12}N_5OCl$ (325,7) Ber. N 21,51 Gef. N 21,29

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-pyridyl(2)-C-pyridyl(4)-formazan (XXX)

Aus 1,97 g Pyridin(4)-aldehyd-pyridyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 100 ccm Äthanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser.

Rotbraune, verfilzte Nadeln. Schmp. 149°. Ausbeute 2,0 g. Löslich in Alkohol, Pyridin.

$C_{17}H_{13}N_6Cl$ (336,7) Ber. N 24,97 Gef. N 25,12

Tetrazoliumacetat (XXXI). Aus 200 mg XXX und 2 ccm Isoamylnitrit in 35 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Farblose Nadeln. Schmp. 144—146°. Ausbeute 80 mg. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{19}H_{15}N_6O_2Cl$ (394,7) Ber. N 21,29 Gef. N 21,43

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-furyl-formazan (XXXII)

Aus 2,3 g Furfurol-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 50 ccm Methanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 ccm konz. Salzsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser.

Dunkelrote, verfilzte Nadeln. Schmp. 108°. Ausbeute 2,3 g. Löslich in Alkohol, Pyridin.

$C_{20}H_{14}N_5OCl$ (375,7) Ber. N 18,64 Gef. N 18,43

Tetrazolium-acetat (XXXIII). Aus 200 mg XXXII und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther/Aktivkohle.

Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 205°. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{22}H_{16}N_5O_3Cl$ (433,8) Ber. N 16,15 Gef. 16,09

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-pyridyl(2)-formazan (XXXIV)

Aus 2,48 g Pyridin(2)-aldehyd-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natrium-acetat in 150 ccm Äthanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin

in 2,5 cem konz. Salzsäure, 10 cem Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 40 cem Wasser. Umkristallisieren aus Methanol.

Rote Nadeln. Schmp. 82°. Ausbeute 3,2 g. Löslich in Alkohol, Pyridin.

$C_{21}H_{15}N_6Cl$ (386,8)	Ber. C 65,28	H 3,88	N 21,73
	Gef. » 65,34	» 4,02	» 21,74

Tetrazolium-acetat (XXXV). Aus 0,4 g XXXIV und 4 cem Isoamylnitrit in 40 cem Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther/Aktivkohle.

Farblose Kristalle. Schmp. 223°. Ausbeute 0,2 g. Löslich in Wasser, Methanol.

$C_{23}H_{17}N_6O_2Cl$ (444,8)	Ber. N 18,89	Gef. N 19,07
--------------------------------	--------------	--------------

N-(p-Chlor-phenyl)-N'-chinolyl(2)-C-pyridyl(4)-formazan (XXXVI)

Aus 2,48 g Pyridin(4)-aldehyd-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 120 cem Äthanol und 20 cem Pyridin sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,27 g p-Chlor-anilin in 2,5 cem konz. Salzsäure, 10 cem Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 cem Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin.

Rote Nadeln. Schmp. 208°. Ausbeute 3 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{21}H_{15}N_6Cl$ (386,8)	Ber. N 21,73	Gef. N 21,84
-----------------------------	--------------	--------------

Tetrazolium-acetat (XXXVII). Aus 400 mg XXXVI und 4 cem Isoamylnitrit in 40 cem Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Schwach gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 98°. Ausbeute 200 mg.

$C_{23}H_{17}N_6O_2Cl$ (444,8)	Ber. N 18,89	Gef. N 19,14
--------------------------------	--------------	--------------

N-Chinolyl(6)-N'-chinolyl(2)-C-pyridyl(2)-formazan (XXXVIII)

Aus 2,2 g Pyridin(2)-aldehyd-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 150 cem Methanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,3 g 6-Amino-chinolin in 2,5 cem konz. Salzsäure, 10 cem Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 cem Wasser. Umkristallisieren aus Methanol.

Rote Nadeln. Schmp. 103°. Ausbeute 1,2 g. Löslich in Äthanol/Pyridin.

$C_{24}H_{17}N_7$ (403,3)	Ber. C 71,43	H 4,22	N 24,31
	Gef. » 71,21	» 4,38	» 24,18

Tetrazolium-acetat (XII). Aus 0,2 g XXXVIII und 2 cem Isoamylnitrit in 40 cem Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Schwachgelbe Kristalle. Schmp. 204°. Ausbeute 100 mg. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{26}H_{19}N_7O_2$ (461,3)	Ber. N 21,26	Gef. N 21,38
------------------------------	--------------	--------------

N-Chinolyl(6)-N'-chinolyl(2)-C-pyridyl(4)-formazan (XL)

Aus 4,03 g Pyridin(4)-aldehyd-chinolyl(2)-hydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 150 cem Äthanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,44 g 6-Amino-chinolin in 2,5 cem konz. Salzsäure, 10 cem Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 cem Wasser. Umkristallisieren aus Methanol.

Rote, verfilzte Nadeln. Schmp. 221°. Löslich in Alkohol, Pyridin.

$C_{24}H_{17}N_7$ (403,3)	Ber. N 24,31	Gef. N 24,13
---------------------------	--------------	--------------

Tetrazolium-acetat (XLI). Aus 200 mg XL und 2 cem Isoamylnitrit in 40 cem Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Gelbe Kristalle. Schmp. 94—96°. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{26}H_{19}N_7O_2$ (461,3)	Ber. N 21,26	Gef. N 21,42
------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-difuryl(2)-di-formazan (XLII)

3,72 g Furfurol-phenyl-hydrazon werden in 20 ccm Pyridin gelöst. Hierzu gibt man bei 0° eine Lösung von 10 g Natriumacetat in 100 ccm Methanol sowie eine Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm Schwefelsäure (1,84), 10 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Nach einigem Stehen in der Kälte filtriert man ab, trocknet und kristallisiert aus Pyridin/Wasser um.

Schwarze Kristalle mit gelblichem Oberflächenglanz. Schmp. 223°. Ausbeute 4,2 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{36}H_{30}O_4N_8$ (638,5)	Ber. C 67,71	H 4,70	N 17,55
	Gef. » 67,76	» 4,84	» 17,27

bis-Tetrazolium-acetat (XLIII). Aus 0,2 g XLII und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Schwachgelbe Kristalle. Schmp. 168—170°. Ausbeute 0,08 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{40}H_{34}O_8N_8$ (754,6)	Ber. N 14,84	Gef. N 14,65
------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dipyridyl(2)-di-formazan (XLIV)

Aus 1,97 g Pyridin(2)-aldehyd-phenylhydrazon und 2,5 g Natriumacetat in 50 ccm Äthanol und 25 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,25 g o-Dianisidin in 1 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Grüne Kristallnadeln. Schmp. 216°. Ausbeute 1 g. Löslich in Pyridin, Aceton.

$C_{38}H_{32}N_{10}O_2$ (660,6)	Ber. C 69,09	N 4,84	N 21,22
	Gef. » 69,18	» 4,96	» 21,41

bis-Tetrazolium-acetat (XLV). Aus 0,4 g XLIV und 4 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Farblose Kristalle. Schmp. 239°. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{42}H_{36}N_{10}O_6$ (776,6)	Ber. N 18,04	Gef. N 18,12
---------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dipyridyl(4)-di-formazan (XLVa)

Aus 3,94 g Pyridin(4)-aldehyd-phenylhydrazon und 4 g Natriumacetat in 100 ccm Äthanol und 100 ccm Methanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Grünschimmernde Kristallnadeln. Schmp. 272—274°. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{38}H_{32}N_{10}O_2$ (660,6)	Ber. C 69,09	H 4,84	N 21,22
	Gef. » 68,98	» 5,05	» 21,48

bis-Tetrazolium-acetat (XLVI). Aus 0,4 g XLV und 4 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Schwachgelbe Kristalle. Schmp. 203—205°. Ausbeute 0,2 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{42}H_{36}N_{10}O_6$ (776,6)	Ber. N 18,04	Gef. N 18,22
---------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dithienyl(2)-di-formazan (XLVII)

Aus 4,04 g Thiophen(2)-aldehyd-phenylhydrazon und 4 g Natriumacetat in 20 ccm Pyridin und 100 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus

2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin.

Schwarze Kristalle mit goldenem Oberflächenglanz. Schmp. 230°. Ausbeute 3,6 g.

$C_{36}H_{30}N_8O_2S_2$ (670,6)	Ber. C 64,47	H 4,48	N 16,69
	Gef. » 64,47	» 4,78	» 16,57

bis-Tetrazolium-acetat (XLVIII). Aus 0,4 g XLVII und 4 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Schwachgelbe Kristalle. Schmp. 240°. Ausbeute 0,32 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{40}H_{34}N_8O_2S_2$ (786,7)	Ber. N 14,25	Gef. 14,12
---------------------------------	--------------	------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C-C'-dithionaphthenyl(2)-di-formazan (XLIX)

Aus 2,52 g Thionaphthen(2)-aldehyd-phenylhydrazon und 2,00 g Natriumacetat in 100 ccm Äthanol und 50 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,22 g o-Dianisidin in 1 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin.

Schwarze, goldglänzende Nadeln. Schmp. 248°. Ausbeute 2,2 g. Löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform.

$C_{44}H_{34}N_8O_2S_2$ (770,7)	Ber. C 68,57	H 4,41	N 14,54
	Gef. » 68,46	» 4,47	» 14,57

bis-Tetrazolium-acetat (L). Aus 0,2 g XLIX und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Farblose Kristalle. Schmp. 211°. Ausbeute 0,12 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{48}H_{38}O_6N_8S_2$ (886,7)	Ber. N 12,65	Gef. N 12,78
---------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-dibenzthiazolyl(2)-di-formazan (LI)

Aus 5 g Benzthiazolyl(2)-aldehyd-phenylhydrazon⁵⁾ vom Schmp. 205° in 50 ccm Pyridin und einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure, sowie 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Nach 12-stünd. Stehen wird das Rohprodukt abgesaugt. Ausbeute 10 g. Löslich in Pyridin, Chloroform mit roter Farbe.

Aus Essigester schwarze Nadeln vom Schmp. 226°.

$C_{42}H_{32}N_{10}O_2$ (704,7)	Ber. N 19,90	Gef. N 20,12
---------------------------------	--------------	--------------

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-diphenyl-C,C'-di-thienyl-di-formazan (LII)

Aus 8,1 g Thiophenaldehyd-phenylhydrazon in 50 ccm Pyridin, 200 ccm Methanol und 8 g wasserfreiem Natriumacetat, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 3,8 g Benzidin in 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure und 2,8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser.

Schwarze Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz. Schmp. 233°. Löslich in Pyridin mit reinblauer Farbe. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser. Ausbeute 4 g (Rohprodukt).

$C_{34}H_{26}N_8S_2$ (610,3)	Ber. N 18,36	Gef. N 18,45
------------------------------	--------------	--------------

⁵⁾ Hergestellt nach W. Borsche u. W. Doeller, Liebigs Ann. Chem. **537**, 45 (1938).

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-diphenyl-di-formazan (LIII)

Aus 2,8 g Benzal-pyridyl(2)-hydrazon in 100 ccm Äthanol, 3,3 g Natriumacetat in 30 ccm Methanol und einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,9 g o-Dianisidin in 1,5 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,05 g Natriumnitrit. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 218°. Ausbeute 1,2 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{38}H_{32}O_2N_{10}$ (660,7) Ber. N 21,20 Gef. N 21,37

bis-Tetrazolium-acetat (LIV). Aus 0,5 g LIII und 4 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Farblose bis gelbliche Kristalle. Schmp. 223°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{42}H_{36}O_6N_{10}$ (776,8) Ber. C 64,94 H 4,67 N 18,03
Gef. » 65,13 » 4,72 » 17,75

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-di-(o-nitrophenyl)-di-formazan (LV)

Aus 1 g o-Nitro-benzal-pyridyl(2)-hydrazon und 1,5 g Natriumacetat in 100 ccm Pyridin und 250 ccm Äthanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0,5 g o-Dianisidin in 0,4 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 0,28 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze Nadeln. Schmp. 205°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{38}H_{30}O_6N_{12}$ (750,7) Ber. N 22,38 Gef. N 22,15

bis-Tetrazolium-acetat (LVI). Aus 0,2 g LV und 1,5 ccm Isoamylnitrit in 25 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Schwach gelbliche Kristalle. Schmp. 204°. Ausbeute 0,08 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{42}H_{34}O_{10}N_{12}$ (866,8) Ber. N 19,39 Gef. N 19,52

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-di-(o-chlorphenyl)-di-formazan (LVII)

Aus 1,0 g o-Chlor-benzal-pyridyl(2)-hydrazon und 1,5 g Natriumacetat in 100 ccm Pyridin und 100 ccm Äthanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0,5 g o-Dianisidin in 0,4 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 0,28 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarzrote Blättchen. Schmp. 187°. Löslich in Pyridin, Chloroform.

$C_{38}H_{30}O_2N_{10}Cl_2$ (729,6) Ber. N 19,19 Gef. N 19,33

bis-Tetrazoliumacetat (LVIII). Aus 0,2 g LVII und 1,5 ccm Isoamylnitrit in 30 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Farblose bis gelbliche Kristalle. Schmp. 213°. Ausbeute 0,1 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{42}H_{34}O_6N_{10}Cl_2$ (845,7) Ber. N 16,56 Gef. N 16,67

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dichinoly(2)-C,C'-diphenyl-di-formazan (LIX)

Aus 4,9 g Benzal-chinoly(2)-hydrazon und 4,5 g Natriumacetat in 50 ccm Pyridin und 150 ccm Methanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze Kristalle. Schmp. 153°. Ausbeute 3,8 g. Löslich in Pyridin, Chloroform, Essigester.

$C_{46}H_{36}O_2N_{10}$ (760,8) Ber. N 18,41 Gef. N 18,27

bis-Tetrazolium-acetat (LX). Aus 0,6 g LIX und 4,0 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Schwachgelbe Kristalle. Schmp. 223°. Ausbeute 0,6 g. Löslich in Wasser, Alkohol.

$C_{50}H_{40}O_6N_{10}$ (876,9) Ber. C 68,48 H 4,60 N 15,97
Gef. » 69,01 » 4,53 » 15,92

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dichinolyl(2)-C,C'-di-(o-nitro-phenyl)-di-formazan (LXI)

Aus 5,8 g o-Nitro-benzal-chinolyl(2)-hydrazon und 5 g Natriumacetat in 50 ccm Pyridin und 200 ccm Äthanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze, goldschimmernde Kristalle. Schmp. 203°. Ausbeute 4,5 g. Löslich in Pyridin, Aceton, Chloroform.

$C_{46}H_{34}O_6N_{12}$ (850,8) Ber. N 19,76 Gef. N 19,88

bis-Tetrazolium-acetat (LXII). Aus 0,5 g LXI und 4 ccm Isoamylnitrit in 50 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Gelbliche Kristalle. Schmp. 174°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Wasser.

$C_{50}H_{38}O_{10}N_{12}$ (966,9) Ber. N 17,39 Gef. N 17,20

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dichinolyl(2)-C,C'-di-(o-chlor-phenyl)-di-formazan (LXIII)

Aus 5,6 g o-Chlor-benzal-chinolyl(2)-hydrazon und 5 g Natriumacetat in 300 ccm Aceton, 50 ccm Pyridin und 25 ccm Methanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Aceton.

Schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 161°. Ausbeute 1,1 g. Löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform.

$C_{46}H_{34}O_6N_{12}Cl_2$ (829,7) Ber. N 16,88 Gef. N 16,98

bis-Tetrazolium-acetat (LXIV). Aus 0,5 g LXIII und 4 ccm Isoamylnitrit in 50 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

Farblose bis gelbliche Kristalle. Schmp. 182°. Ausbeute 0,3 g. Löslich in Methanol, Wasser.

$C_{50}H_{38}O_6N_{10}Cl_2$ (945,8) Ber. N 14,81 Gef. N 14,82

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-difuryl-di-formazan (LXV)

Aus 1,87 g Furfuröl-pyridyl(2)-hydrazon und 2 g Natriumacetat in 50 ccm Äthanol, 10 ccm Pyridin und 50 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 1,25 g o-Dianisidin in 1 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Kleine, schwarze Kristalle mit gelbem Oberflächenglanz. Schmp. 200°. Ausbeute 1,2 g.

$C_{34}H_{28}N_{10}O_4$ (640,5) Ber. N 21,87 Gef. N 21,69

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-dipyridyl(2)-di-formazan (LXVI)

Aus 3,9 g Pyridin(2)-aldehyd-pyridyl(2)-hydrazon und 4 g Natriumacetat in 50 ccm Methanol und 100 ccm Äthanol sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Dunkelgrüne Nadeln. Schmp. 214°. Ausbeute 2,1 g. Löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin.

$C_{36}H_{30}N_{12}O_2$ (662,5) Ber. N 25,53 Gef. N 25,58

bis-Tetrazolium-acetat (LXVII). Aus 0,2 g LXVI und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Gelbliche Nadeln. Schmp. 202°. Ausbeute 0,04 g. Löslich in Wasser.

$C_{40}H_{34}N_{12}O_6$ (778,6) Ber. N 21,59 Gef. N 21,71

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-dipyridyl(4)-di-formazan (LXVIII)

Aus 3,9 g Pyridin(4)-aldehyd-pyridyl(2)-hydrazon und 4 g Natriumacetat in 100 ccm Äthanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g o-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 217°. Ausbeute 1,8 g. Löslich in Aceton, Pyridin.

$C_{36}H_{30}N_{12}O_2$ (662,5) Ber. N 25,53 Gef. N 25,44

bis-Tetrazolium-acetat (LXIX). Aus 0,2 g LXVIII und 2 ccm Isoamylnitrit in 40 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Schwachgelbliche Nadeln. Schmp. 173°. Ausbeute 0,04 g. Löslich in Wasser, Äthanol.

$C_{40}H_{34}N_{12}O_6$ (778,6) Ber. N 21,59 Gef. N 21,41

N,N'-p-(Di-o-methoxy)-diphenylen-N'',N'''-dipyridyl(2)-C,C'-dithionaphthenyl(2)-di-formazan (LXX)

Aus 1,5 g Thionaphthen(2)-aldehyd-pyridyl(2)-hydrazon⁶⁾ und 1 g Natriumacetat in 20 ccm Pyridin und 25 ccm Methanol, sowie einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0,7 g o-Dianisidin in 10 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure und 0,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarze, violettglänzende Nadeln. Schmp. 241°. Ausbeute 0,8 g. Löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin.

$C_{42}H_{32}N_{10}O_2S_2$ (773,0) Ber. C 65,28 H 4,14 N 18,13
Gef. » 65,27 » 4,36 » 18,27

bis-Tetrazolium-acetat (LXXI). Aus 0,1 g LXX und 1 ccm Isoamylnitrit in 20 ccm Eisessig. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther.

Gelbliche Nadeln. Schmp. 196—198°. Ausbeute 0,04 g. Löslich in Wasser, Äthanol.

$C_{46}H_{36}N_{10}O_6S_2$ (888,7) Ber. N 15,74 Gef. N 15,86

⁶⁾ Thionaphthen(2)-aldehyd hergestellt nach D. A. Schirley u. M. J. Danzig. J. Amer. chem. Soc. **74**, 2935 (1952).

N,N'-*p*-(*Di*-*o*-methoxy)-diphenylen-*N''*,*N'''*-dichinolyl(2)-*C,C'*-difuryl-di-formazan (LXXII)

Aus 4,6 g Furfuryl-chinolyl(2)-hydrazon und 4 g Natriumacetat in 100 ccm Methanol und einer Diazoniumsalz-Lösung aus 2,5 g *o*-Dianisidin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Wasser und 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin/Wasser.

Schwarzbraune, verfilzte Nadeln. Schmp. 222°. Ausbeute 3,2 g. Löslich in Pyridin, Chloroform, Essigester, Aceton.

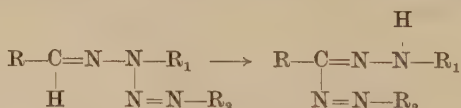
$C_{42}H_{32}N_{10}O_4$ (740,6) Ber. N 14,05 Gef. N 14,21

Über Formazyl-Verbindungen IV

Kupplungsversuche mit 4,4-*N*-diaryl-substituierten Aldehyd-semicarbazonen

Von Walter Ried und Horst Hillenbrand*)

Aldehyd-arylhydrazone kuppeln mit aromatischen Diazoniumsalzen zu Formazanen. Aldoxime sind einer entsprechenden Reaktion nicht zugänglich. Dieser Unterschied in der Reaktionsweise erscheint nach den Untersuchungen von M. Busch und Mitarb.¹⁾ über den Mechanismus der Formazanbildung verständlich. Danach wird nicht der Wasserstoff am Aldehyd-Kohlenstoffatom, sondern der am N_2 des Arylhydrazon-molekülteiles durch den Diazoniumrest ersetzt. Das unbeständige Diazohydrazon lagert sich unter den Reaktionsbedingungen sofort in das stabile Formazan um.



In den Aldehyd-semicarbazonen und -thiosemicarbazonen liegt eine ähnliche Molekülstruktur wie in den Phenylhydrazonen vor. Der Rest R_1 stellt hier $-\text{CO}-\text{N}-(R_3, R_4)$ bzw. $-\text{CS}-\text{N}-(R_3, R_4)$ dar. Der für den primären Angriff des Diazoniumrestes notwendige Wasserstoff am N_2 ist vorhanden.

Wir stellten eine Anzahl Aldehyd-semicarbazone her, die am N_4 unsubstituiert, monosubstituiert und disubstituiert waren und ließen darauf Diazoniumsalze einwirken. Dabei ergab sich, daß nur

*) Dipl.-Arbeit H. Hillenbrand, Frankfurt (Main) 1952.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1162 (1926); **63**, 1950 (1930); J. prakt. Chem. (II) **129**, 151 (1931); (II) **131**, 182 (1931).

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der farblosen Reduktionsstufe trat ein Farbumschlag nach Zitronengelb ein. Aus der i. V. eingeeengten Lösung schied sich ein grünlich-weißes Hydrochlorid ab, das nur im verschlossenen Gefäß unter CO_2 -Atmosphäre unverändert blieb. Bei Luftzutritt oder beim Auflösen in nicht absolut trockenen Lösungsmitteln trat sofort wieder Rotfärbung ein. Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator fast 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden, was für eine Spaltung des Farbstoffes in Amidrazon und Amin spricht; bei Verwendung von Palladium/Tierkohle als Katalysator wurde genau 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, was nur auf die Ausbildung der Hydrazidinstufe hindeutet. Die große Empfindlichkeit der reduzierten Stufe gegen Luftsauerstoff oder gegen Oxydationsmittel (Cu-II-salze oxydieren sie sofort zum Arosemicarbazon zurück, das mit überschüssigem Cu-II-salz den tiefblauen Komplex ergibt) spricht ebenfalls für das Vorliegen der Hydrazidinstufe. Auf Grund der Befunde von D. Jerchel und H. Fischer²⁾ bei den Formazanen, in denen R_1 und R_2 verschieden sind, liegt es nahe, daß die Reduktion auch bei unseren Farbstoffen auf der Hydrazidinstufe stehen bleibt. An Hand weiterer Versuche sollen diese Verhältnisse geklärt werden.

Durch Oxydationsmittel, wie Isoamylnitrit/Salzsäure, Bleitetraacetat, gelbes Quecksilberoxyd, werden die Farblösungen entfärbt. Die Oxydationsprodukte verhalten sich jedoch anders als die aus den Formazanen gebildeten Tetrazoliumsalze.

Die Untersuchungen hierüber sind noch im Gange.

Die Synthese von 4,4-N-Diphenyl-thiosemicarbazid aus N-Diphenyl-thiocarbamidchlorid und Hydrazinhydrat ist uns bisher nicht gelungen, so daß wir die Reaktion noch nicht auf die entsprechenden Aldehyd-4-N-diaryl-thiosemicarbazone übertragen konnten.

Ohne Erfolg verliefen auch Kupplungsversuche mit

- | | |
|--|---|
| 1. Aryliden-benzoylhydrazonen | $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| 2. Aryliden-thiobenzoyl- » | $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| 3. Aryliden-thiocarbazinsäure-O-
estern | $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{OC}_2\text{H}_5$ |
| 4. Aryliden-dithiocarbazinsäure-
estern | $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SC}_2\text{H}_5$ |
| 5. bis-Aryliden-thiocarbo-hydra-
ziden | $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ |

Die vorstehenden Verbindungen ähneln zwar formell den Aryliden-phenylhydrazonen, sind aber nicht zur Kupplung mit Diazoniumsalzen zu formazan-ähnlichen Farbstoffen befähigt. Der

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **574**, 85 (1951).

Grund hierfür dürfte darin liegen, daß das Gleichgewicht zwischen Iminogruppe und benachbarter Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe weitgehend zu Gunsten der Enol- bzw. Thio-enolform verschoben ist.

Beschreibung der Versuche

Kupplung von Benzaldehyd-4,4-N-diphenyl-semicarbazon mit Phenyl-diazoniumchlorid (I)

5,5 g Benzaldehyd-4,4-N-semicarbazon³⁾ werden in 150 ccm 10-proc. methanol. Kalilauge gelöst und bei -5° unter gutem Rühren mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 1,6 g Anilin in 50 ccm 2n-Salzsäure und 1,2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser gekuppelt. Man läßt das Kupplungsgemisch noch 3 Stunden bei -5° stehen, saugt den gebildeten Farbstoff ab und wäscht ihn gut mit Wasser. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wird aus Methanol umkristallisiert. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich große rubinrote Schuppen aus, die bei $173-174^{\circ}$ schmelzen. Die Ausbeute beträgt 6 g. Führt man die Kupplung bei Temp. über 0° durch, dann tritt Verharzung ein.

Mit konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Halochromie auf.

$C_{26}H_{21}N_5O$ (419,3)	Ber. C 74,46	H 5,01	N 16,70
	Gef. » 74,09	» 5,09	» 16,52

Kupferkomplex. Die heiße äthanolische Lösung von 2,1 g Farbstoff wird mit der Lösung von 0,75 g Kupfer(II)-acetat vermischt. Die Farbe schlägt sofort nach tiefviolett um; beim Einengen der Lösung scheidet sich der Kupferkomplex in violetten Kristallen vom Schmp. 182° ab.

Kupplung von Acetaldehyd-4,4-N-diphenyl-semicarbazon mit Phenyl-diazoniumchlorid (II)

2,1 g Acetaldehyd-4,4-N-diphenyl-semicarbazon (Schmp. 135°) werden in 50 ccm 10-proc. Kalilauge gelöst und mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 0,8 g Anilin unter den Bedingungen I gekuppelt. Aus Methanol kristallisiert der reine Farbstoff in orangefarbenen Nadeln, die bei 151° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,5 g. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Farbstoff eine intensive Blaufärbung.

$C_{21}H_{19}N_5O$ (357,2)	Ber. N 19,59	Gef. N 19,64
----------------------------	--------------	--------------

Kupplung von Salicylaldehyd-4,4-N-diphenyl-semicarbazon mit Phenyl-diazoniumchlorid (III)

3,3 g Salicylaldehyd-4,4-N-diphenyl-semicarbazon (Schmp. 202°) werden in 50 ccm 10-proc. methanol. Kalilauge bei -8° mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 0,9 g Anilin gekuppelt. Nach mehrstündigem Stehen der Reaktionslösung im Kältebad wird abgesaugt, gut mit Eiswasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt (2,5 g) wird zweimal aus viel siedendem Methanol umkristallisiert. Kleine ziegelrote Nadeln vom Schmp. 174° . Mit konz. Schwefelsäure wird eine schmutzgrüne Färbung beobachtet. Diese von der für Formazane üblichen abweichende Halochromie legt den Verdacht nahe, daß es sich bei der beschriebenen Verbindung nicht um ein echtes Formazan handelt, sondern um einen Azofarbstoff, bei dem der Diazoniumrest in den Salicylkern eingetreten ist.

$C_{26}H_{21}N_5O_2$ (435,3)	Ber. N 16,08	Gef. N 16,08
------------------------------	--------------	--------------

³⁾ 4,4-N-Diphenyl-semicarbazid wurde nach G. Toschi, Gazz. chim. ital. **44**, I, 443; ref. in Beilstein XII, I. Ergänzungswerk, Seite 257, hergestellt.

Kupplung von Furfurol-4,4-N-diphenyl-semicarbazon
mit Phenyl-diazoniumchlorid (IV)

500 mg Furfurol-4,4-N-diphenyl-semicarbazon (Schmp. 153°) werden in 50 ccm einer 10-proc. Kalilauge (methanol.) und unter den üblichen Bedingungen mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 150 mg Anilin gekuppelt. Der gut gewaschene, getrocknete Farbstoff wird aus Methanol umkristallisiert. Dunkelrote Kristallwarzen vom Schmp. 153°. Die Ausbeute beträgt 200 mg. Mit konz. Schwefelsäure wird eine rein blaue Halochromie beobachtet.

$C_{24}H_{19}N_5O_2$ (409,2) Ber. N 17,11 Gef. N 16,95

4,4-N- β , β -Dinaphthyl-semicarbazid wurde aus dem nach B. Kuehn und N. Landau⁴⁾, O. Kym⁵⁾ und H. Erdmann und P. Huth⁶⁾ dargestellten β , β -Dinaphthyl-carbaminsäurechlorid durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat erhalten. Schmp. 151—152°.

$C_{21}H_{17}N_3O$ (327,2) Ber. N 12,86 Gef. N 12,84%

Im Gegensatz zu den von Erdmann und Huth mitgeteilten Erfahrungen steht unsere Beobachtung, daß durch Pyridinzusatz zu der Reaktionslösung von Phosgen in Benzol und β , β -Dinaphthylamin in Benzol die Ausbeute an β , β -Dinaphthyl-carbaminsäurechlorid ganz erheblich gesteigert wird.

Kupplung von Benzaldehyd-4,4-N- β , β -dinaphthyl-semicarbazon
mit Phenyldiazoniumchlorid (V)

0,42 g Benzaldehyd-4,4-N- β , β -dinaphthyl-semicarbazon (Schmp. 192°) werden in 250 ccm 10-proc. methanol. Kalilauge mit der Diazoniumsalz-Lösung von 100 mg Anilin gekuppelt. Nach sechsstündigem Stehen im Kühlschrank wird mit 300 ccm Eiswasser verdünnt. Der rote Farbstoff wird nach dem Trocknen auf Ton aus Methanol umkristallisiert. Es werden tief dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 175° erhalten. Mit konz. Schwefelsäure wird eine violette Halochromie beobachtet.

$C_{34}H_{25}N_5O$ (519,5) Ber. N 13,49 Gef. N 13,64

4-N-Phenyl-4-N- β -naphthyl-semicarbazid wurde aus dem nach E. Friedländer⁷⁾ und O. Kym⁵⁾ dargestellten Phenyl- β -naphthyl-carbaminsäurechlorid durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat erhalten. Schmp. 152°. Auch hier gab Pyridinzusatz eine wesentlich bessere Ausbeute an Phenyl- β -naphthyl-carbaminsäurechlorid, als sie von Kym beschrieben wurde.

Kupplung von Benzaldehyd-4,4-N-phenyl- β -naphthyl-semi-
carbazon mit Phenyldiazoniumchlorid (VI)

2 g Benzaldehyd-4,4-N-phenyl- β -naphthyl-semicarbazon vom Schmp. 177° werden in 250 ccm 10-proc. methanol. Kalilauge mit der Diazoniumsalz-Lösung von 500 mg Anilin gekuppelt. Das Formazan scheidet sich nach zweistündigem Stehen im Kältebad nahezu quantitativ ab. Aus Methanol wird es in kleinen roten Nadelchen erhalten, die bei 172° schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure wird eine violette Halochromie beobachtet.

$C_{30}H_{23}N_5O$ (469,3) Ber. C 76,71 H 4,91 N 14,91
Gef. » 76,74 » 5,15 » 15,19

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 811, 2162 (1890).

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 428, 1540 (1890).

⁶⁾ J. prakt. Chem. (2) **56**, 12 (1897).

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2077 (1883).

Über Formazyl-Verbindungen V

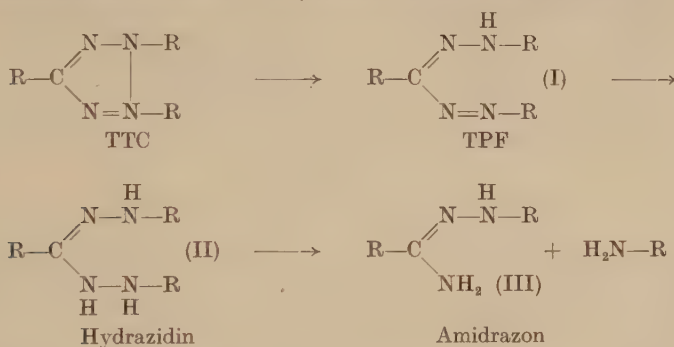
Polarographische Untersuchungen an Tetrazoliumsalzen

Von *Walter Ried und Manfred Wilk**)

(Mit 5 Figuren im Text)

Die Polarographie erweist sich als wertvolles Hilfsmittel zum Studium der Tetrazoliumsalze. Es wird im Folgenden gezeigt, daß es hiermit möglich ist, die stufenweise Reduktion dieser Verbindungen sichtbar zu machen und sie hinsichtlich ihrer Reduktionspotentiale zu ordnen. An der Form der Strom-Spannungskurve lassen sich leicht Mono- und Bis-tetrazoliumverbindungen unterscheiden. Diese werden mit den Polarogrammen der zugehörigen Phenylhydrazone verglichen.

In ihrer Arbeit „Über die stufenweise Reduktion von Tetrazoliumsalzen“ fanden R. Kuhn und D. Jerchel¹⁾ für das Triphenyl-tetrazoliumchlorid folgendes Reduktionsschema:



Die Reduktion von TTC mit Natriumamalgam lieferte Benzaldehyd-phenylhydrazon. Die katalytische Reduktion mit PtO_2 als Kontakt verbrauchte 14 Mol Wasserstoff, ohne daß definierte Produkte gefunden wurden. Diese Untersuchungen ließen vermuten, daß bei der Polarographie der Tetrazoliumsalze ebenfalls mehrere Stufen auftreten. Die Fig. 1 zeigt an einem Totalpolarogramm, daß sich unsere Vermutung bestätigte. Es treten mehrere deutliche Stufen auf, von denen die ersten bis etwa $-1,2$ Volt näher untersucht wurden.

Die Aufnahmen der Polarogramme wurden bei den Tetrazoliumsalzen und den Phenylhydrazonen unter gleichen Bedingungen ge-

*) M. Wilk, Teil aus der Dissertation, Frankfurt (Main) 1953.

1) Liebigs Ann. Chem. **568**, 189 (1950).

macht. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von 50% Dioxan und 50% einer 0,1 n-Ammoniumchloridlösung in Wasser. Die Konzentration war 0,005 molar, die Temperatur betrug 20° und die Tropfzeit 2,1 Sek. Die Tetrazoliumsalze lagen immer als Acetate vor, um eine zu starke p_H -Änderung während der Reduktion zu vermeiden.

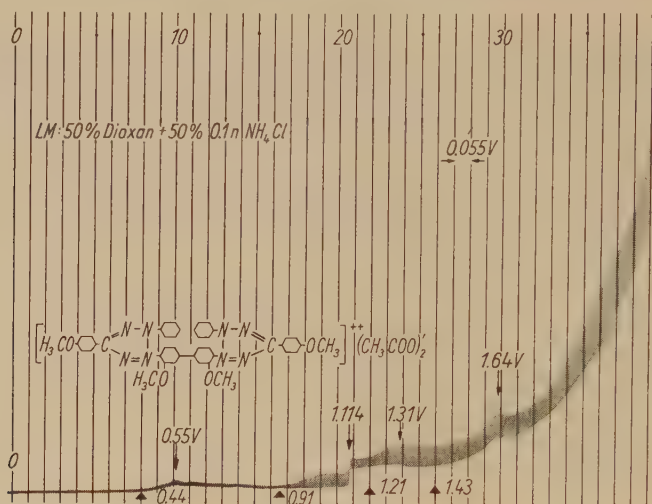


Fig. 1

Totalpolarogramm eines Tetrazoliumsalzes

Das Eigenpotential der Zelle wurde nicht bestimmt, da es bei unseren Untersuchungen zunächst einmal auf die Potentialdifferenzen ankam und nicht auf die Absolutwerte.

Am abfallenden Tropfen kann das Potential leicht bestimmt werden, bei dem eine Anfärbung des Quecksilbers durch das zum Formazan reduzierte Tetrazoliumsalz erfolgte. Dieses Potential entspricht dann der Stufe I.

Die mono-Tetrazoliumsalze geben bei α eine deutliche Stufe, während die bis-Tetrazoliumsalze hier ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum zeigen, was auf das größere Aufzugsvermögen der letzteren zurückzuführen ist. Lediglich D zeigt eine Adsorption, was jedoch diese Verbindung noch sicher als Monoverbindung zu erkennen gibt (Fig. 2). Die Adsorption von bis-Formazanen bei den α -Werten zeigt sich bei den meisten Verbindungen deutlich (E, G, H, J, K, L, N). Die β -Stufen der bis-Verbindungen werden infolge ihrer gleichen Schärfe und ihrer oft gleichen Stufenhöhe (bei E, F, G, H, J, N und A, B, C, D) den β -Werten der mono-Verbindungen

zugeordnet. Die etwa doppelt so hohen β -Stufen bei K, L und M lassen zunächst auf einen doppelt so großen Wasserstoffverbrauch schließen, jedoch sind die Auswertungen hier durch die vorausgehenden γ -Stufen und die oft vorliegende starke Adsorption er-

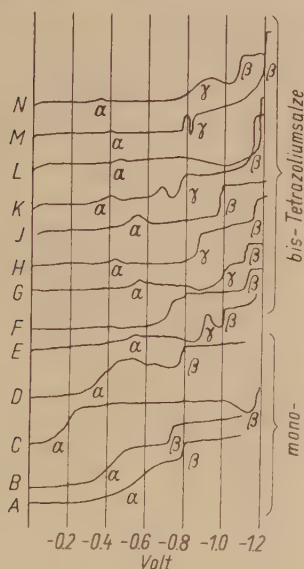


Fig. 2

Schematischer Verlauf der Polarogramme der Tetrazoliumsalze



Fig. 3

Schematischer Verlauf der Polarogramme der Phenylhydrazone

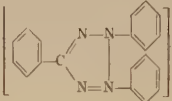
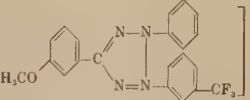
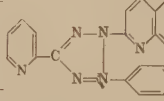
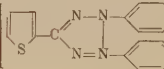
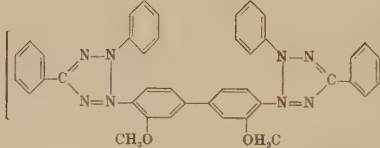
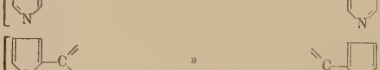
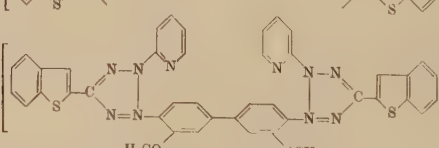
schwert. Ordnen wir zunächst einmal formal die β -Stufe der Reduktion II zu, so müßte die γ -Stufe bei den bis-Tetrazoliumsalzen noch zum Vorgang I gehören. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß bei der γ -Stufe, besonders bei E, F, G, K, (L), M, N ein mehr oder weniger deutliches Maximum auftritt. (In den schematischen Darstellungen der Polarogramme in Fig. 2 sind diese Feinheiten nicht wiedergegeben.) Ferner sind die Potentialdifferenzen zwischen α - und γ -Werten in einer Kurve praktisch gleich, und zwar im Mittel 0,40 Volt mit maximalen Abweichungen vom Mittel von 12%. Diese Differenz entspricht einer Energie von ~ 18 Kcal/Mol.

Die Reihenfolge der Tetrazoliumsalze hinsichtlich ihrer Reduzierbarkeit an der Tropfelektrode, die sich durch das Auftreten der ersten Färbung zu erkennen gibt, ist folgende:

mono-Tetrazoliumsalze: C, >D, >B, >A;

bis-Tetrazoliumsalze: K, >N, >H, >L, >M, >G, >J, >E.

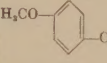
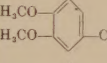
Tab. 1

	Symbol	Tetrazoliumsals	Potentiale in Volt*)			Farbe
			α	β	γ	
Mono	A		-0,57	-0,80	—	rot
	B		-0,45	-0,73	—	rot
	C		-0,15	-1,17	—	rot
	D		-0,30	-0,77	—	rot
Bis.	E		-0,54	-1,01	-0,90	blau-violett
	F		—	-1,14	(-0,71)	blau
	G		-0,52	-1,12	-0,96	blau
	H		-0,42	-1,14	-0,85	blau
	J		-0,53	-0,98	—	rot
	K		-0,38	-1,105	-0,75	blau
	L		-0,44	-1,15	—	blau
	M		-0,45	-1,175	-0,79	blau
	N		-0,39	-1,00	-0,80	rot

*) Potential: α Einsetzen der Anfänger des Quecksilbertropfens." β Nächste deutliche Stufe bei negativerem Potential." γ Eine Potentialwelle, die bisweilen vor der β -Stufe auftritt

Ob beim γ -Potential die Intensität der Farbe infolge des Mitwirkens einer zweiten Formazylstruktur stärker wird, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, da die Dicke der adsorbierten Farbstoff-

Tab. 2
Vergleich der Tetrazoliumsalze mit den zugehörigen Phenylhydrazonen

Symbol	Phenylhydrazone	Potential in Volt*)		
		δ	ϵ	ζ
O	$\text{H}_3\text{C}_6-\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,72	-1,84	-2,01
P	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,65	-1,83	-1,91
Q	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,72	(-1,85)	-1,85
R	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,63	-1,81	-1,91
S	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,11	—	-1,65
T	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-0,91	-1,75	-1,85
U	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,51	-1,71	-1,93
V	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,65	-1,79	-1,96
W	 $\text{CH}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ H	-1,15	-1,60	-1,71

*) Vergleiche Fig. 3

schicht außerordentlich gering ist; es ist nur der großen Extinktion der Formazane zu verdanken, daß überhaupt eine Anfärbung beobachtet werden kann.

Auffallend ist hier (vgl. Fig. 2 und 3) der Gang der ζ -Potentiale, der Phenylhydrazone mit den β -Potentialen der Tetrazoliumsalze. Trägt man sie in einem Diagramm gegeneinander auf, ergibt sich recht genau eine Gerade, bei der lediglich bei den bis-Verbindungen der Wert von E herausfällt.

Ein solcher Zusammenhang zwischen den Depolarisationspotentialen der Phenylhydrazone und der Tetrazoliumsalze könnte nur so gedeutet werden, daß bei diesen Verbindungen die Kupplungskomponenten und die Hydrazinkomponenten (mit Ausnahme von Verbindung C und N) die gleichen waren. Es wäre demnach die

Aldehydkomponente, die ihren Einfluß auf das Phenylhydrazon und gleichzeitig auf das Tetrazoliumsalz wirksam werden läßt.

Ob sich diese Verhältnisse auf weitere Tetrazoliumverbindungen anwenden lassen, muß einer späteren Prüfung vorbehalten bleiben.

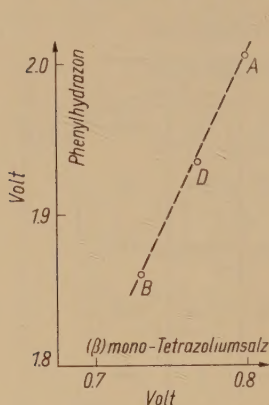


Fig. 4. (Mono-Salze)

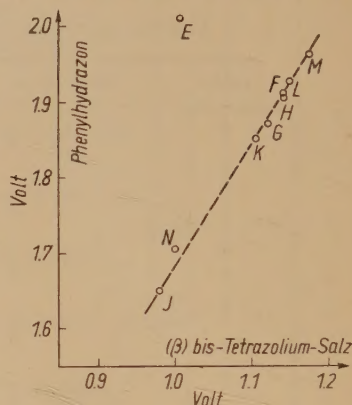


Fig. 5. (bis-Salze)

Vergleich der ζ -Potentiale der Phenylhydrazone mit den β -Potentialen der Tetrazoliumsalze

